

# **Nichtthermische Anregung von Fluorwasserstoff, Energie- austausch, Dissoziation, Ionisation und Thermalisierung**

**Dissertation der Fakultät für Physik der Ludwig-  
Maximilians-Universität München**

**Manfred Fürsich**

**München 1980**



Nichtthermische Anregung von Fluorwasserstoff, Energie-  
austausch, Dissoziation, Ionisation und Thermalisierung

Dissertation der Fakultät für Physik der Ludwig-  
Maximilians-Universität München

vorgelegt von     Manfred   F ü r s i c h  
aus                   Neuburg a.d. Donau

München, den 6. Februar 1980



1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 10 Juli 1980

## Zusammenfassung

HF-Gas im Druckbereich von einigen 10 Torr wurde mit einem intensiven gepulsten HF-Laser (volle Breite bei halber Höhe: 220 ns) bestrahlt. Die ersten 3 Schwingungsniveaus können optisch bevölkert werden. Die absorbierte Energie verteilt sich durch Stöße auf höhere Schwingungsniveaus, sowie auf die Freiheitsgrade der Rotation und Translation. Die Absorption der HF-Laserstrahlung wurde bei verschiedenen Intensitäten, Schichtdicken und Druckwerten gemessen. Es wurden Absorptionswerte bis zu 23 Photonen/Molekül beobachtet. Bei dieser Anregung dissoziiert ein Teil des HF-Gases.

Das Obertonfluoreszenzspektrum des HF wurde für eine Zeitdauer von 2  $\mu$ s während des Laserimpulses und danach bei einer Zeitauflösung von 20 ns gemessen. Die Spektren der Schwingungsbanden  $\Delta v = 2, 3$  und 4 wurden bei 9 verschiedenen Meßbedingungen aufgezeichnet. Aus der Form des Spektrums der 2-0-Bande konnte die zeitliche Entwicklung der Rotationstemperatur bestimmt werden. Des weiteren wurde die zeitliche Entwicklung der Besetzung der Schwingungsniveaus  $v = 2-7$  ermittelt. Während des Laserimpulses und kurze Zeit danach liegt zwischen den Schwingungsniveaus und zwischen Schwingung und Rotation bzw. Translation keine thermische Verteilung vor. Die Schwingung ist stärker angeregt als Rotation und Translation. Einige Zeit nach dem Ende der Anregung kann das HF-Gas durch eine einheitliche Temperatur beschrieben werden.

Die experimentellen Ergebnisse werden mit Vorhersagen von Modellrechnungen verglichen. Die Ratengleichungsmodelle /2/, die das anharmonische VV-Pumpen beschreiben, sagen eine hohe Schwingungsbesetzung bei relativ niedriger Rotations-Translationstemperatur voraus, sowie eine kräftige Dissoziation bei dieser nicht-thermischen Anregung. Das experimentell beobachtete Verhalten stimmt während des ersten Teils der Anregung mit diesen Vorhersagen überein. Der im Experiment beobachtete schnelle Anstieg der Rotationstemperatur und die Annäherung von Schwingung und Rotation an das thermische Gleichgewicht werden von den Modellen nicht korrekt beschrieben. Merkliche Dissoziation wurde im Experi-

ment nur bei Verteilungen beobachtet, die nicht sehr stark von thermischen Verteilungen verschieden waren. Die Temperaturentwicklung kann nach der Thermalisierung durch ein thermisches Dissoziationsmodell beschrieben werden. Es läßt sich eine thermische Ratenkonstante für die Dissoziation von reinem HF zu  $k = 6 \pm 2 \cdot 10^{15} \text{ [cm}^3/\text{Mol s]} \exp(-527 \text{ [kJ/Mol]} / RT)$  bestimmen. Das Gas dissoziiert während der Beobachtungszeit langsam, bleibt aber weit vom chemischen Gleichgewicht entfernt.

Es wurde die Ionisierung des HF-Gases untersucht. Dabei konnten Ionenkonzentrationen im Bereich  $10^{-8} - 10^{-9}$  beobachtet werden. Diese Werte liegen weit unter dem chemischen Gleichgewicht bei den hier auftretenden Temperaturen.

Diese Arbeit liefert Aufschluß über den Ablauf der chemischen Zersetzung von zweiatomigen Molekülen bei einer gepulsten Schwingungsanregung mit einem intensiven Laser sowohl unter nichtthermischen Bedingungen als auch nach der Thermalisierung.

| <u>Inhaltsverzeichnis</u>                                                             | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. <u>Einleitung</u>                                                                  | 1     |
| 2. <u>Theorie der optischen Anregung unter stoßdominierten Bedingungen</u>            | 4     |
| a) Optische Anregung und Stoßrelaxation                                               | 4     |
| b) Aufstellung von Ratenkonstanten für HF                                             | 9     |
| c) Ratengleichungsmodelle                                                             | 16    |
| d) Modell der thermischen Dissoziation                                                | 21    |
| 3. <u>Beschreibung des HF-Lasers</u>                                                  | 30    |
| a) Chemische Pumpreaktion                                                             | 30    |
| b) Experimenteller Aufbau                                                             | 31    |
| c) Parameterstudien                                                                   | 33    |
| 4. <u>Zusammenfassung früherer experimenteller Untersuchungen</u>                     | 36    |
| 5. <u>Absorptionsmessungen</u>                                                        | 41    |
| a) Aufbau                                                                             | 41    |
| b) Ergebnisse                                                                         | 42    |
| 6. <u>Untersuchung der Ausdehnung des Gases</u>                                       | 49    |
| 7. <u>Messung der Fluoreszenz</u>                                                     | 54    |
| a) Allgemeines                                                                        | 54    |
| b) Das Fluoreszenzspektrum von HF                                                     | 54    |
| c) Beschreibung des Nachweissystems                                                   | 59    |
| d) Durchführung der Messung                                                           | 66    |
| 8. <u>Analyse der Fluoreszenzspektren</u>                                             | 74    |
| a) Bestimmung der Rotationstemperatur                                                 | 74    |
| b) Bestimmung von Schwingungsbesetzungen und Schwingungstemperaturen                  | 75    |
| c) Verlauf der Dissoziation                                                           | 86    |
| d) Interpretation der Meßergebnisse                                                   | 88    |
| e) Vergleich mit den Ratengleichungsmodellen                                          | 91    |
| f) Bestimmung der thermischen Ratenkonstante                                          | 93    |
| 9. <u>Messung der Ionisation</u>                                                      | 95    |
| 10. <u>Schlußfolgerungen und Ausblick</u>                                             | 100   |
| Anhang 1: <u>Eichung der Fluoreszenzspektren</u>                                      | 103   |
| Anhang 2: <u>Statistische Untersuchung der Gültigkeit der verwendeten Anpassungen</u> | 106   |
| <u>Literaturverzeichnis</u>                                                           | 107   |



## 1. Einleitung

Mit der Entwicklung gepulster Gaslaser stehen intensive, schmalbandige Infrarotlichtquellen zur Verfügung. Durch die Absorption der Laserstrahlung können Moleküle hoch angeregt und dissoziiert werden. Je nach Gasdruck kann man 2 Bereiche unterscheiden.

Bei sehr niederen Druckwerten ereignen sich während der Anregungsdauer keine Molekülstöße. Durch resonante optische Absorption können Molekülschwingungen angeregt werden. Bei vielen Molekülen beobachtet man nur die Absorption eines einzigen Photons. Aufgrund der Anharmonizität der Schwingung gerät das Molekül bereits beim 2. Anregungsschritt außer Resonanz. Manche drei- und mehratomigen Moleküle zeigen jedoch bei bestimmten Wellenlängen des Anregungslasers eine Absorption vieler IR-Quanten und eine darauf folgende chemische Zersetzung. Diese Anregung ist molekül- und isotopen-selektiv. Experimentelle und theoretische Untersuchungen der stoßfreien Multiphotonenanregung werden in vielen Gruppen durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Bereich höherer Druckwerte, bei denen während der Anregungsdauer Stöße stattfinden. Durch Stöße wird ein Teil der Moleküle höher angeregt, während ein anderer Teil wieder in den Grundzustand zurückfällt. Von diesem aus kann eine erneute Absorption erfolgen. Unter stoßdominierten Bedingungen ist es möglich, mittlere Absorptionswerte von vielen Photonen pro Molekül zu erreichen, auch wenn die optische Anregung nur über eine oder wenige Stufen erfolgt. Da die Ratenkonstanten für die verschiedenen Relaxationsprozesse unterschiedliche Größenordnungen aufweisen, bildet sich im Gas eine nichtthermische Energieverteilung aus. Bei manchen Molekülen (z.B. HF, CO) läuft der Austausch von Schwingungsenergie viel schneller ab als der Austausch von Schwingungs- und Translationsenergie. Man kann deshalb eine hohe Besetzung von Schwingungszuständen bei nur schwach ange-

regter Translation und Rotation erreichen. Chemische Reaktionen bei nichtthermischer Anregung lassen ein anderes Verhalten erwarten als bei thermischen Bedingungen. Der Einsatz des Lasers bietet die Möglichkeit, chemische Vorgänge unter nichtthermischen Verhältnissen zu studieren.

Einige Zeit nach der Anregung setzen sich die verschiedenen Freiheitsgrade ins thermische Gleichgewicht. Die dann ablaufenden chemischen Reaktionen sind thermischer Natur.

Das HF-Molekül wurde gewählt, da ein intensiver gepulster HF-Laser zur Verfügung steht, mit dem man die ersten 3 Schwingungsniveaus optisch anregen kann. Stoßfreie Multiphotonenanregung über das 3. Schwingungsniveau tritt beim HF nicht auf. In der Literatur findet man umfangreiche Daten über die Spektren des HF sowie über die Ratenkonstanten des HF.

In einer früheren Arbeit /1/ wurde bei stoßdominierten Bedingungen eine hohe Absorption des HF-Gases durch den HF-Laser beobachtet. Das Auftreten von partieller Inversion deutete auf eine nichtthermische Energieverteilung hin. Massenspektrometrisch konnten Dissoziationsprozesse im HF nachgewiesen werden. Auf diese Messungen wird in Kap. 4 kurz eingegangen.

In einer theoretischen Arbeit /2/ wurden 2 Ratengleichungsmodelle zur Beschreibung der stoßdominierten Anregung von HF aufgestellt. In beiden Modellen wird in unterschiedlicher Weise eine Extrapolation von bekannten Ratenkonstanten auf unbekannte im Bereich hoher Quantenzahlen und hoher Temperaturen durchgeführt. Beide Modelle sagen eine hohe Besetzung von Schwingungsniveaus bei wesentlich schwächerer Anregung von Translation und Rotation vorher. Außerdem wird eine kräftige Dissoziation bei diesen nichtthermischen Bedingungen postuliert. Diese Modelle werden in Kap. 2b,c beschrieben.

Ziel dieser Arbeit ist es, experimentell zu untersuchen, welchen Einfluß die nichtthermische Anregung auf das chemische Verhalten von HF ausübt und herauszufinden, nach welcher Zeit das System thermalisiert.

Aus zeitintegrierten Absorptionsmessungen wird die Energiemenge bestimmt, die das Gas bei verschiedenen Bedingungen aufnehmen kann. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen liefern Aufschluß über den Verlauf von Schwingungsbesetzungen, Schwingungs- und Rotationstemperaturen. Außerdem können Aussagen über das Dissoziationsverhalten gewonnen werden. Die experimentellen Ergebnisse werden mit den Ratengleichungsmodellen verglichen. Eine Übereinstimmung wird nur für einen beschränkten Zeitbereich gefunden. Aus dem Temperaturverlauf des HF-Gases nach der Thermalisierung kann eine thermische Ratenkonstante bestimmt werden. In einem weiteren Experiment wird die Ionisation des Gases untersucht.

## 2. Theorie der optischen Anregung unter stoßdominierten Bedingungen

### a) Optische Anregung und Stoßrelaxation

Für die Anregung des HF-Gases wird ein gepulster HF-Laser verwendet. Die Signaldauer eines Laserimpulses beträgt 450 ns. Das Gas wird mit Energieflußdichten bis zu  $20 \text{ J/cm}^2$  bestrahlt. Der Laser liefert verschiedene Linien im Bereich  $2,6 \mu\text{m}$ - $3,1 \mu\text{m}$  und zwar auf den Schwingungsbanden 1-0, 2-1 und 3-2. Es handelt sich um Schwingungsrotationsübergänge im Bereich P4 bis P12. Weitere Details des Anregungslasers sind in Kap. 3 beschrieben.

Die Laserlinien können alle vom HF-Gas absorbiert werden, sofern die entsprechenden Ausgangszustände besetzt sind. Eine optische Anregung erfolgt bis zum 3. Schwingungsniveau (Abb. 1).

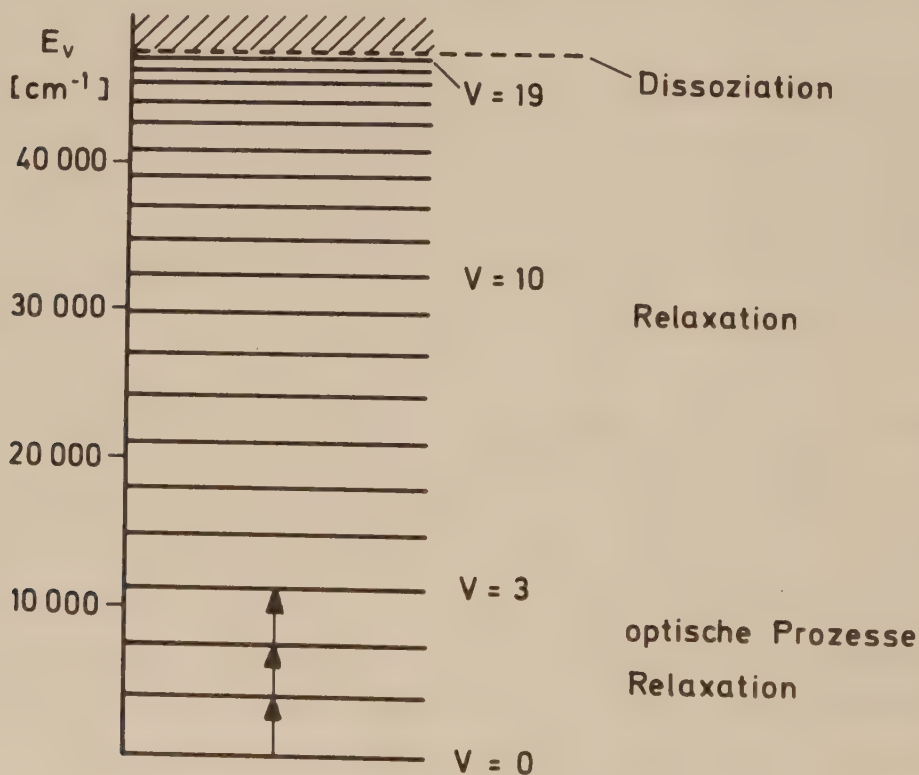


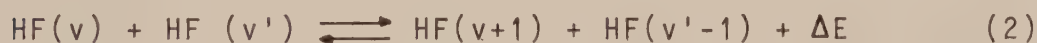
Abb. 1: Termschema der HF-Schwingungszustände  
Optisches Pumpen erfolgt bis  $v = 3$ . Oberhalb  $v = 19$  dissoziiert das HF-Molekül. Die Rotationsstruktur wurde weggelassen.

Höhere Schwingungsniveaus können nur durch Stöße bevölkert werden. Auch die Umverteilung von Schwingungsenergie auf die Freiheitsgrade der Rotation und Translation erfolgt über Stöße. Die Zahl der gaskinetischen Stöße pro Zeiteinheit  $Z [s^{-1}]$  ist proportional zur Gasdichte  $n_{HF}$ .

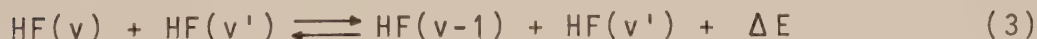
$$Z = \sigma \cdot n_{HF} \cdot \sqrt{\frac{16\pi kT}{M}} \quad (1)$$

Dabei sind  $M$  das Molekulargewicht und  $\sigma$  der gaskinetische Stoßquerschnitt mit  $\sigma = 6,5 \text{ \AA}^2 / 3$ . In 100 ns erfährt ein HF-Molekül bei 50 Torr und 293 K beispielsweise 26 Stöße. Heizt man dieselbe Gasmenge bei konstant gehaltenem Volumen auf 5000 K auf, so ergeben sich 115 Stöße in 100 ns.

Die Effektivität der Stöße für die verschiedenen Relaxationsprozesse ist gegeben durch die Ratenkonstanten. Reaktionen der Art



werden als VV-Austauschprozesse bezeichnet und mit den Ratenkonstanten  $k_{v,v'-1}^{v,v+1}$  beschrieben. Die frei werdende Energie  $\Delta E$  ergibt sich aus der Anharmonizität des HF-Moleküls. Sie geht in Translations- und Rotationsenergie über. Die Reaktion ist exotherm (Abb. 2). Reaktionen folgender Art



nennt man VR,T-Relaxation, da die Energie eines ganzen Schwingungsquants in Rotations- oder Translationsenergie umgewandelt wird. Stöße, bei denen sich nur die Rotationsquantenzahl ändert, heißen RR,T-Relaxationen. Bei Raumtemperatur findet man zumindest für die niederen HF-Schwingungsniveaus die Ungleichung  $k_{VV} \gg k_{VR,T}$  erfüllt ( $k_{VV}$  exotherm), d.h. Prozesse, bei denen die Schwingungsenergie fast resonant unter den HF-Molekülen ausgetauscht wird, laufen schneller ab als Prozesse, bei denen ein Schwingungsquant in Rotation oder Translation umgewandelt wird. Mit Hilfe von

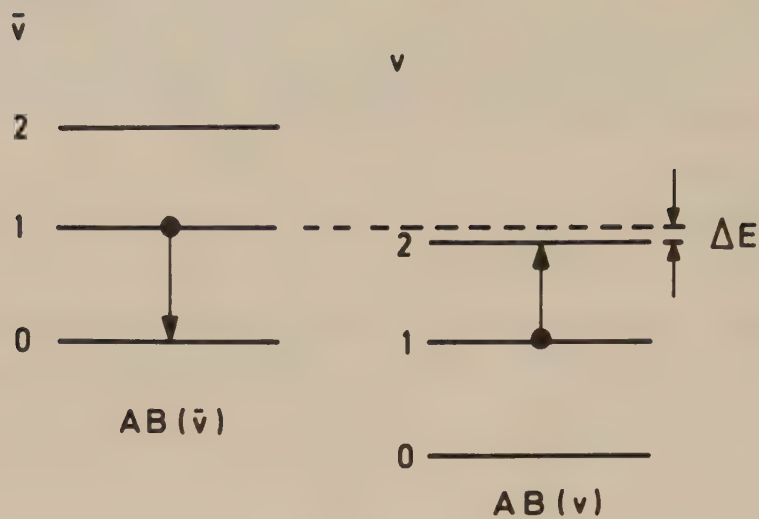


Abb. 2: Prinzip des VV-Pumpmechanismus bei anharmonischen Molekülen.  
 Das eine Molekül wird in einen höheren Schwingungszustand angeregt, das andere fällt in den Grundzustand zurück. Der Energieüberschuß  $\Delta E$  wird in Rotations- und Translationsenergie umgewandelt.

VV-Relaxation kann die Energie, die in die ersten 3 Schwingungsniveaus eingekoppelt wird, schnell auch auf höhere Schwingungsniveaus verteilt werden. Zum anderen werden die Ausgangszustände  $v = 0, 1, 2$  wieder stärker bevölkert, so daß diese erneut Laserenergie absorbieren können. Durch VR,T-Prozesse geht ein kleinerer Teil der Energie in Translations- und Rotationsenergie über, d.h. Translation und Rotation werden schwächer angeregt als die Schwingung. Die Erhöhung der Rotationstemperatur führt zu einer stärkeren Besetzung der Rotationsniveaus  $J = 5-10$ , von denen aus im wesentlichen die Absorption erfolgt. Dies führt zu einer erhöhten Absorption.

Das Verhalten des HF-Gases läßt sich durch Ratengleichungen beschreiben:

$$\frac{dn_{vj}}{dt} = \left(\frac{dn_{vj}}{dt}\right)_{\text{opt}} + \left(\frac{dn_{vj}}{dt}\right)_{\text{Stoß}} + \left(\frac{dn_{vj}}{dt}\right)_{\text{Diss.}} \quad (4)$$

Die Teilchendichte in einem bestimmten Quantenstand  $n_{vj}$  kann sich durch optische Wechselwirkung, Stoßrelaxation und Dissoziation ändern. Die optische Wechselwirkung zwischen zwei Niveaus ist gegeben durch:

$$\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{\text{opt}} = - \left(n_i - \frac{g_i}{g_k} n_k\right) \frac{I(t)}{c} B_{ik} \int_{-\infty}^{\infty} f_L \cdot f_M dv - A_i n_i \quad (5)$$

$$\left(\frac{dn_k}{dt}\right)_{\text{opt}} = \left(n_i - \frac{g_i}{g_k} n_k\right) \frac{I(t)}{c} B_{ik} \int_{-\infty}^{\infty} f_L \cdot f_M dv + A_i n_i$$

Dabei sind  $g_{i,k}$  Entartungsfaktoren,  $B_{ik}$  und  $A_i$  Einsteinkoeffizienten,  $I$  die Laserintensität und  $f_L, f_M$  die Linienformfaktoren für die Laserstrahlung bzw. für das absorbierende Molekül. Der Einsteinkoeffizient  $A$  für die spontane Emission hat beim 1-0-Übergang einen Wert von  $A = 189,2 \text{ s}^{-1} / 4$ . Dies entspricht einer Relaxationszeit von  $\tau = 1/A = 5,3 \text{ ms}$ . Der Einfluß der spontanen Emission auf die Besetzung der Molekülzustände kann vernachlässigt werden, da die Relaxationsprozesse durch Stöße viel schneller ablaufen. In die Linienform  $f_M$  der HF-Moleküle gehen folgende Verbreiterungsmechanismen ein ( $\Delta v$  jeweils angegeben in voller Breite bei halber Höhe):

- a) Die Dopplerbreite (Gaußprofil) beträgt beim HF bei  $T = 293 \text{ K}$  und  $\lambda = 2,7 \text{ }\mu\text{m}$ :

$$\Delta v_D = 303 \text{ MHz}$$

- b) Die Druckverbreiterung (Lorentzprofil) ist abhängig von der Absorptionslinie. Es treten Werte im Bereich

$$\Delta v = 14-44 \text{ MHz/Torr}$$

für reines HF auf /5/.

c) Die Intensitätsverbreiterung (Lorentzprofil) beträgt

$$\Delta\nu = \frac{2\mu E}{h} = 2,72 \text{ GHz} \cdot \sqrt{I \left[ \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2} \right]} \quad (6)$$

mit  $\mu = 0,0985 \text{ Debye} / 4/$ .

Bei  $I = 1 \text{ MW/cm}^2$  ergibt sich  $\Delta\nu = 2,72 \text{ GHz}$ .

Die Linienbreite der HF-Moleküle  $\Delta\nu$  ist bei den verwendeten Meßbedingungen gegeben durch die Druckverbreiterung, bei den höchsten Intensitäten durch die Intensitätsverbreiterung. Die Linienbreite der Laserlinien ist durch die exponentielle Verstärkung im Laser stark eingeengt und liegt in der Linienmitte der Absorptionslinien. Daraus folgt unter Annahme eines Lorentzprofils für  $f_M$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_L f_M d\nu = \frac{2}{\pi \cdot \Delta\nu_M} \quad (7)$$

Die Stoßprozesse gliedern sich in folgende Terme

$$\left( \frac{dn_{vJ}}{dt} \right)_{\text{Stoß}} = \left( \frac{dn_{vJ}}{dt} \right)_{VV} + \left( \frac{dn_{vJ}}{dt} \right)_{VR,T} + \left( \frac{dn_{vJ}}{dt} \right)_{RR,T} \quad (8)$$

Für die verschiedenen Ratenkonstanten gilt das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität. Es macht Aussagen über das Verhältnis der Stärke von Hin- und Rückreaktion. Es läßt sich folgendermaßen herleiten: Wenn sich ein Gas im thermischen Gleichgewicht befindet, so sind Hin- und Rückreaktion gleich schnell. Beispielsweise gilt für die VRT-Ratenkonstanten:

$$(n_V)_{eq} \cdot k_{V \rightarrow v+1} = (n_{v+1})_{eq} \cdot k_{v+1 \rightarrow V} \quad (9)$$

oder

$$\frac{k_{V \rightarrow v+1}}{k_{v+1 \rightarrow V}} = \frac{(n_{v+1})_{eq}}{(n_V)_{eq}} = \exp \left( - \frac{E_{v+1} - E_V}{kT} \right) \quad (10)$$

Diese Formel läßt sich nun auf den Fall einer nichtthermischen Schwingungsbesetzung übertragen. Voraussetzung ist, daß man für die Translation eine Temperatur T angeben kann. Analoge Formeln gelten für die VV-bzw. RR,T-Ratenkonstanten.

#### b) Aufstellung von Ratenkonstanten für HF

Um Ratengleichungen lösen zu können, die die Anregung, Energieumverteilung und Dissoziation beschreiben, ist es nötig, sämtliche vorkommenden Ratenkonstanten aufzustellen. Da in der Literatur nur für niedrige Quantenzahlen und einen beschränkten Temperaturbereich Daten vorliegen, ist eine Extrapolation auf hohe Quantenzahlen und Temperaturen erforderlich. In /2/ sind zwei derartige Ratengleichungsmodelle beschrieben. Beim Modell I werden die Ratenkonstanten durch analytische Funktionen an bekannte Daten angepaßt und extrapoliert, im Modell II wird für die Extrapolation ein Surprisalansatz verwendet. Die auf diese Weise bestimmten Ratenkonstanten werden verglichen mit den Ergebnissen einer neueren semiklassischen Trajektorienrechnung /6/.

RR,T-Relaxationskonstanten für HF wurden u.a. von Hinchin /7/ gemessen. Die Meßwerte lassen sich gut nach dem Modell von Ding und Polanyi anpassen /8/. Es wird eine exponentielle Abhängigkeit der Ratenkonstanten vom Energieunterschied zwischen Ausgangs- und Endzustand angenommen.

$$k_{J \rightarrow J'} = (2J' + 1) N \cdot Z' \exp(-C|E_J - E_{J'}|/kT) \text{ für } E_J > E_{J'} \quad (11)$$

Die endothermen Ratenkonstanten ( $E_{J'} > E_J$ ) erhält man unter Anwendung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität.  $Z'$  ist die gaskinetische Stoßzahl nach (1) umgerechnet in Einheiten von  $[\text{cm}^3/\text{Mol s}]$ . In Modell I wird der Ansatz (11) mit den Parametern  $N = 2,0$  und  $C = 1,77$  verwendet. Die Ratenkonstanten sind in Abhängigkeit von  $J$  in Abb. 3 dargestellt. Bei Raumtemperatur laufen

RR,T-Stoßprozesse nur bei den niederen J-Werten schnell ab. Bei hohen J-Werten dagegen werden RR,T-Relaxationsprozesse zunehmend unwahrscheinlicher. Bei erhöhter Temperatur sind die RR,T-Prozesse auch bei hohen J-Werten schnell.

VV- und VR,T-Ratenkonstanten lassen sich nicht unabhängig voneinander messen. Die experimentellen Abklingkurven ergeben sich aus einer Überlagerung beider Prozesse. Die totale Desaktivierungsrate für Stöße von HF (v=n) + HF(v=0) setzt sich zusammen aus:

$$k_{\text{des}}(v) = k_{v \rightarrow v-1} + k_{v \rightarrow v-1}^{v' \neq 0 \rightarrow v' = 1} \quad (12)$$

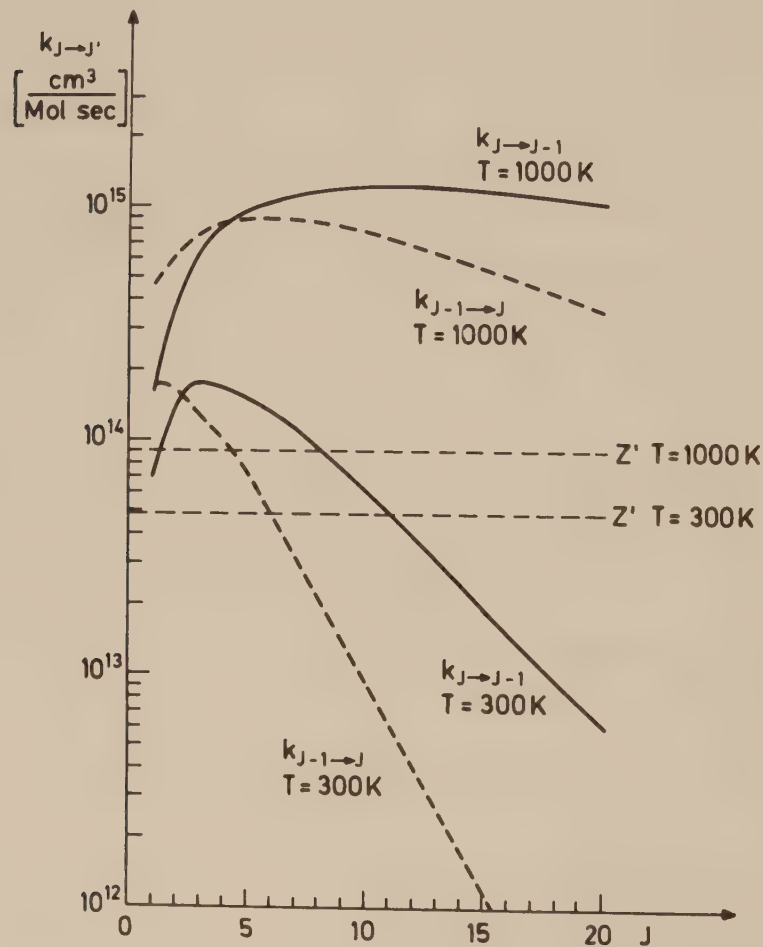


Abb. 3: Exotherme und endotherme Ratenkonstanten für RR,T-Relaxation [2],  $Z'$  = gaskinetische Stoßzahl

In Abb. 4 sind experimentelle Meßwerte von  $k_{\text{des}}$  in Abhängigkeit von  $v$  aufgetragen.

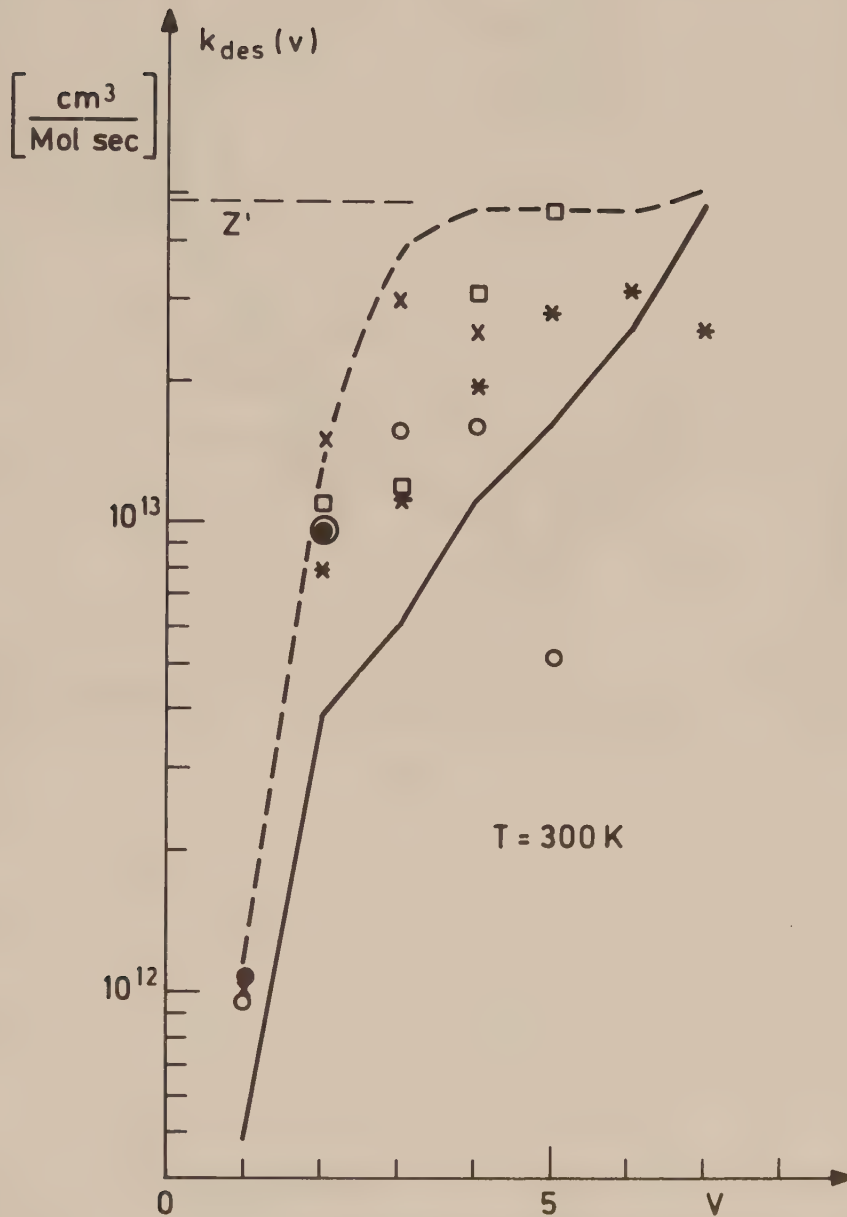


Abb. 4: Totale Desaktivierungsrate für den Prozeß  $\text{HF}(v) + \text{HF}(v'=0) \rightarrow \text{HF}(v-1) + \text{HF}(v'=0 \text{ oder } 1)$   
 Experimentelle Daten:  $x$  /9a/,  $\bullet$  /9b/,  $\circ$  /9c/,  $*$  /9d/,  $\square$  /9e/  
 Gerechnete Daten:  
 — Semiklassische Trajektorienrechnung /6/  
 --- Anpassung nach Modell I /2/  
 $Z'$  = Gaskinetische Stoßzahl

Für den Stoßprozeß  $v=1 \rightarrow v=0$  liegen Messungen der Temperaturabhängigkeit vor (s. Abb. 5).

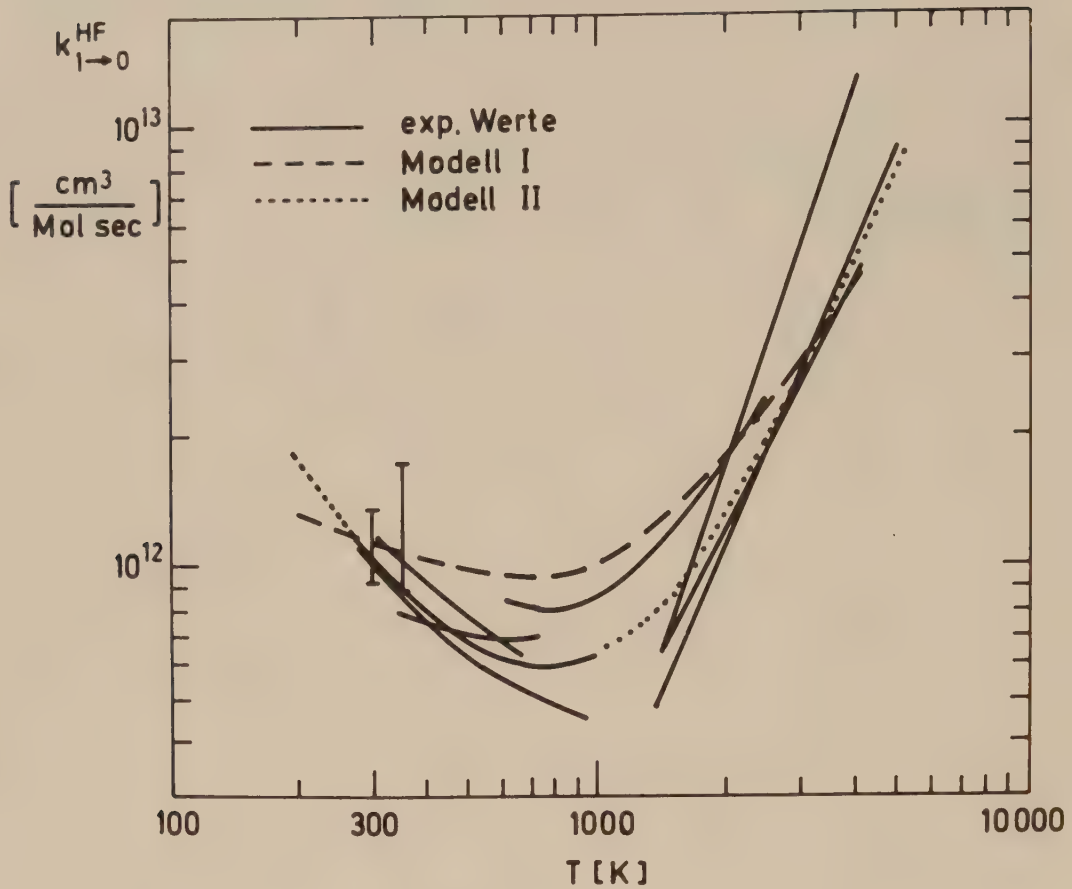


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstante  $k_{1 \rightarrow 0}$

— Experimentelle Werte aus /10/  
 ---- Anpassung nach Modell I /2/  
 ..... Verlauf nach Modell II /2/

Um VV- und VR,T-Ratenkonstanten zu bestimmen, werden in Modell I die folgenden Ansätze gemacht. Die auftretenden Parameter werden durch die Anpassung an Meßdaten (Abb. 4,5) bestimmt.

$$k_{\bar{v} \rightarrow v-1}^{\bar{v}-1 \rightarrow \bar{v}} = N \left( \frac{T}{300 \text{ K}} \right) (v\bar{v})^x \exp \left( -C |E_v + E_{\bar{v}-1} - E_{v-1} - E_{\bar{v}}| / kT \right) \quad (13)$$

$$x = 7.58 \quad C = 9.4 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{\text{cm}}{\hbar} \right] \quad N = 5.9 \cdot 10^{11} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol s}} \right]$$

$$k_{v \rightarrow v-1} = v^2 [1.7 \cdot 10^6 T^{1.77} + 1.1 \cdot 10^{13} T^{-0.4}] \quad [\text{cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{s}] \quad (14)$$

Die sich auf diese Weise ergebenden VV- und VR,T-Konstanten sind in Abb. 6 als gestrichelte Linien dargestellt.

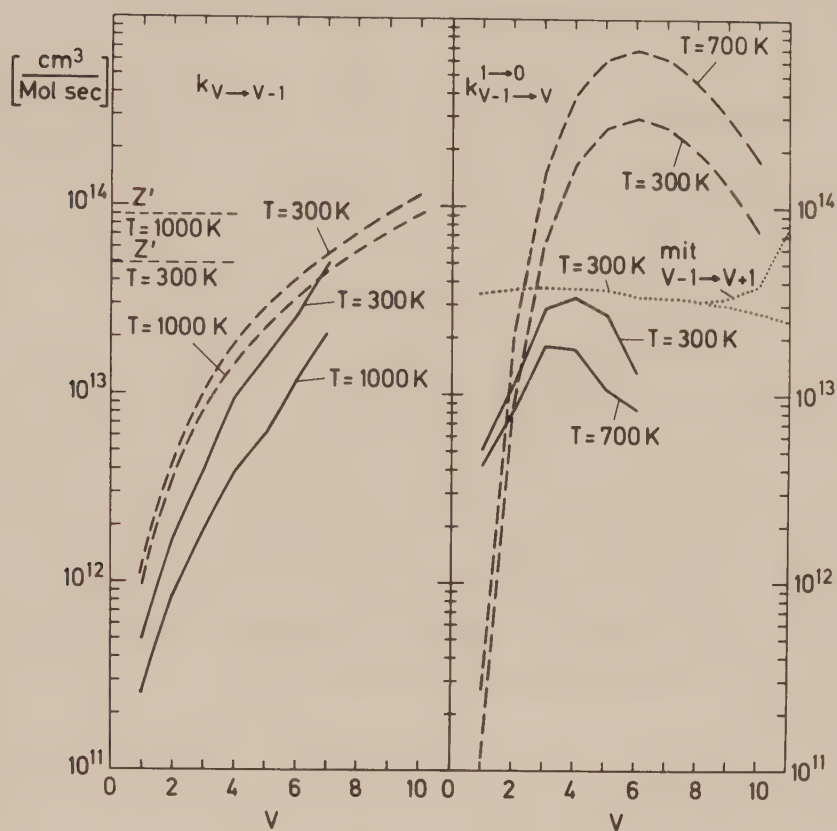


Abb. 6: Links: Exotherme VR,T-Ratenkonstanten für den Prozeß  $\text{HF}(v) + \text{HF}(v') \rightarrow \text{HF}(v-1) + \text{HF}(v')$   
 Rechts: Exotherme VV-Ratenkonstanten für den Prozeß  $\text{HF}(v) + \text{HF}(v'=1) \rightarrow \text{HF}(v+1) + \text{HF}(v'=0)$   
 ——— Semiklassische Trajektorienrechnung nach /6/  
 - - - Modell I /2/  
 ..... Surprisalansatz Modell II /2/  
 Für  $v > 9$  spielen hier Mehrquantenübergänge eine Rolle.  
 $Z'$  = Gaskinetische Stoßrate

In Modell II /2/ wird ein anderer Weg beschritten, sich Ratenkonstanten für die verschiedenen HF-Stoßprozesse zu beschaffen. Aus statistischen Überlegungen kann man die a-priori Geschwindigkeitskonstanten  $k_0(v, J \rightarrow v', J', T)$  bestimmen. Hierbei gehen nur die Lage und der Entartungsgrad der Energiezustände in den verschiedenen Freiheitsgraden ein. Die mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante für Stöße zweier zweiatomiger Moleküle wird als proportional zur Zustandsdichte der Endzustände angenommen.

$$k_0(v, J, \bar{v}, \bar{J} \rightarrow v', J', \bar{v}', \bar{J}', E) = R \cdot \rho(v', J', \bar{v}', \bar{J}') \quad (15)$$

R ist eine Konstante. Der Anfangszustand hat die Energie E. Die Energie des Endstands liegt in einem kleinen Intervall um E. Die Zustandsdichte  $\rho$  ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \rho(v', J', \bar{v}', \bar{J}') &= g(v') g(\bar{v}') g(J') g(\bar{J}') \cdot \rho_T(E - E_{v', J'} - E_{\bar{v}', \bar{J}'} ) \\ &= (2J'+1)(2\bar{J}'+1) \frac{\mu^{3/2} \pi^2 \hbar^3}{\sqrt{2}} (E - E_{v', J'} - E_{\bar{v}', \bar{J}'} )^{1/2} \end{aligned} \quad (16)$$

Dabei ist  $\mu$  die reduzierte Masse für die Relativbewegung beider Teilchen. Um die kanonische Geschwindigkeitskonstante  $k_0(T)$  zu bekommen, die die Raten bei fester Temperatur angibt, mittelt man die mikrokanonischen Konstanten über eine thermische Translationsverteilung  $P(E_T)$  mit  $E = E_T + E_{vJ} + E_{v'J'}$ .

$$P(E_T) = \frac{\rho_T(E_T) \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)}{\int_0^\infty \rho_T(E_T) \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) dE} \quad (17)$$

Die kanonische Geschwindigkeitskonstante lautet dann:

$$\begin{aligned} k_0(v, \bar{v}, J, \bar{J} \rightarrow v', \bar{v}', J', \bar{J}', T) &= \int_0^\infty k_0(v, J, \bar{v}, \bar{J} \rightarrow v', J', \bar{v}', \bar{J}', E) P(E_T) dE = \\ &= C(T) \cdot (2J'+1)(2\bar{J}'+1) \Delta \exp(\Delta) k_1(\Delta) \exp\left(-\frac{E_{vJ} + E_{\bar{v}J} - L}{kT}\right) \end{aligned} \quad (18)$$

$$\text{mit } \Delta = |E_{vJ} + E_{\bar{v}J} - E_{v'J'} - E_{\bar{v}'J'}| / 2kT$$

$$L = \text{Max}(E_{vJ} + E_{\bar{v}J}, E_{v'J'} + E_{\bar{v}'J'})$$

$$C = 2R \left(\frac{kT}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\mu^{3/2}}{\sqrt{2}} \pi^2 \hbar^3$$

$k_1$  = Besselfunktion

Durch Mittelung der Ausgangs- und Endrotationszustände über eine thermische Rotationsverteilung kann man die Ratenkonstanten  $k_0$  ( $v, \bar{v} \rightarrow v', \bar{v}'$ ) erhalten. Für Stöße von Atomen mit Molekülen ergeben sich ähnliche Ausdrücke.

Bei der Bestimmung der a-priori Ratenkonstanten werden nur die Lage und die Entartung der Energieniveaus verwendet. Weil dabei andere Moleküleigenschaften (z.B. Größe des Moleküls, Dipolmoment) nicht berücksichtigt werden, die auch einen Einfluß auf die Ratenkonstanten haben, muß eine Korrektur an  $k_0$  vorgenommen werden. Ein Ansatz der folgenden Form hat sich in vielen Fällen als sinnvoll erwiesen.

$$k = k_0 \cdot \exp (-\lambda_0 - \lambda_1 x_v) \quad (19)$$

$\lambda_0$  und  $\lambda_1$  sind freie Parameter,  $x_v$  eine geeignet zu wählende Systemvariable, z.B.  $x_v = \Delta E_v$ . Statistische Überlegungen führen bei bekannten Nebenbedingungen auf eine ähnliche Form wie Gleichung (19). Die Funktion  $k$  wird nun an die experimentellen Daten von Abb.4 angepaßt. Dabei werden die Parameter  $\lambda_0$  und  $\lambda_1$  festgelegt. Eine solche Anpassung bezeichnet man als Surprisalanalyse. Man ist damit in der Lage, für sämtliche Ratenkonstanten Werte anzugeben. Der Parameter  $\lambda_1$  wird als temperaturunabhängig angenommen. Die auf diese Weise ermittelten VV-Ratenkonstanten sind in Abb. 6 (gepunktete Linie) eingetragen. Für niedrige Schwingungszustände  $v$  ist die VV-Ratenkonstante nur durch  $\Delta v=1$ -Übergänge bestimmt. Für hohe  $v$ -Werte zeigt die Surprisalanalyse eine wachsende Bedeutung von Mehrquantenübergängen  $v=2,3,\dots$ .

Der Vergleich der Ratenkonstanten nach Abb. 3 und 6 zeigt folgendes:

- a) Die Ratenkonstanten für die RR,T-Relaxation erreichen die größten Werte. Das führt dazu, daß sich im HF-Gas wesentlich schneller eine thermische Verteilung für die Rotation und Translation einstellt als für die Schwingung. Die RR,T-Relaxation wird mit erhöhter Temperatur noch schneller.

b) Für die VV-Relaxation werden Ratenkonstanten gefunden, die über denen der VR,T-Relaxation liegen. Dieser Unterschied ermöglicht den VV-Pumpmechanismus, d.h. absorbierte Schwingungsenergie verteilt sich schnell auch auf hohe Schwingungszustände, während Rotation und Translation nur schwach angeregt werden. Die von den verschiedenen Modellen gefundenen VV-Ratenkonstanten und ihr Temperaturverhalten weichen jedoch stark voneinander ab.

### c) Ratengleichungsmodelle

Die optische Anregung des HF-Gases, das Relaxations- und Dissoziationsverhalten lassen sich durch Ratengleichungen beschreiben. Im folgenden werden die Annahmen und Ergebnisse der beiden Ratengleichungsmodelle aus /2/ diskutiert. Im Modell I werden die Ratenkonstanten nach Formel (11-14) verwendet. Die Konstanten für die Rückreaktion ergeben sich aus der mikroskopischen Reversibilität. Da bei der Dissoziation H- und F-Atome entstehen, ist es nötig, für Stöße mit diesen Atomen sich auch Ratenkonstanten zu beschaffen. Diese wurden analog aus Literaturdaten aufgestellt.

Weiter wurden folgende Parameter für die Rechnung verwendet:

|                          |                                                                                                                                                                        |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Laserimpulsform:         | $f(t) = \begin{cases} t[\text{ns}]/200 & \text{für } t \leq 200 \text{ ns} \\ 2 - (t[\text{ns}]/200) & \text{für } 200 \text{ ns} < t \leq 400 \text{ ns} \end{cases}$ |
| Laserenergiedichte:      | $\phi = 5,5 \text{ J/cm}^2 \quad (\hat{=} I_{\text{max}} = 27,5 \text{ MW/cm}^2)$                                                                                      |
| HF-Gasdruck:             | $P = 60 \text{ Torr}$                                                                                                                                                  |
| Laserspektrum:           | $I_{\text{vJ}}(t) = g_{\text{vJ}} I(t)$                                                                                                                                |
| verwendete Linienbreite: | $\Delta\nu = 1,38 \text{ GHz (Druckverbreiterung)}$                                                                                                                    |

$g_{\text{vJ}}$  stellt das zeitlich gemittelte Laserspektrum nach experimentellen Daten aus /1/ dar. Es besteht im wesentlichen aus 1-0, 2-1 und 3-2-Übergängen auf P-Linien im Bereich P5 - P12.

Die Rechnungen wurden für den Fall einer optisch dünnen Schicht durchgeführt, d.h. einer Schicht, hinter der die spektrale Zusammensetzung und die zeitliche Form des Laserimpulses nicht stark verändert ist. Für die ersten 4 Schwingungsniveaus berechnete man die Besetzung der Rotationszustände explizit, für die höheren Schwingungsniveaus wurde eine thermalisierte Rotationsverteilung angenommen. Die Dissoziation wird durch die Stoßanregung eines virtuellen 20. Schwingungsniveaus beschrieben. Für die Bestimmung der Temperatur wurde folgender Ansatz gemacht:

$$T(t) = T_0 + \int_0^t f(t) dt \cdot 310 \left[ \frac{K}{J} \right] \cdot \Phi [J] \quad (20)$$

Insgesamt ergeben sich 115 gekoppelte Differenzialgleichungen.

In Abb. 7 und 8 sind die Ergebnisse von Modell I dargestellt.

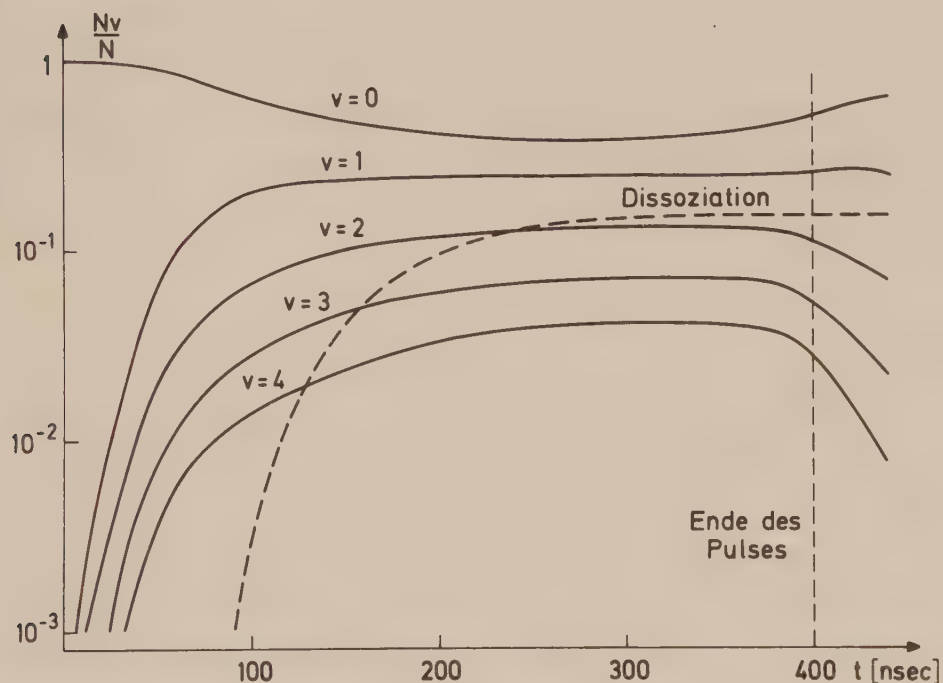


Abb. 7: Zeitlicher Verlauf der Besetzung der Schwingungsniveaus sowie des Dissoziationsgrades nach Modell I /2/

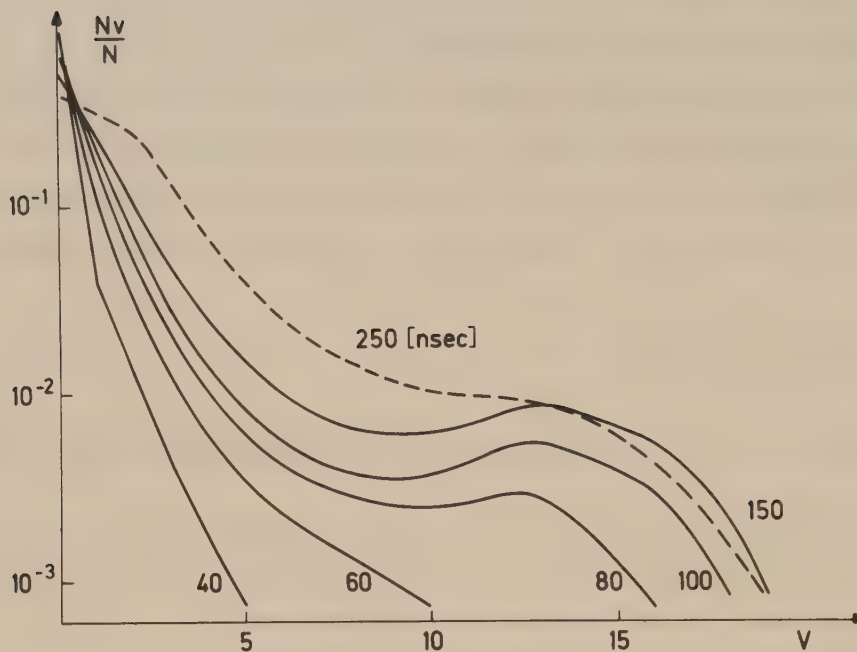


Abb. 8: Schwingungsbesetzung zu verschiedenen Zeiten während des Laserimpulses nach Modell I /2/  
Totale Inversion bei  $v = 13$  nach 150 ns

Die Schwingung wird viel stärker besetzt, als es der Translationstemperatur entspricht. Die Translationstemperatur erreicht am Ende des Laserimpulses 2000 K. Die Schwingungsverteilung ist nichtthermisch. Bei hohen Schwingungsniveaus ( $v=12-16$ ) beobachtet man eine besonders starke Besetzung. Für eine kurze Zeit herrscht hier sogar eine totale Inversion. Partielle Inversion (vgl. Kap. 4) wird auf hohen P-Linien für die ersten 3 Schwingungsniveaus gefunden. Die Dissoziation setzt 100 ns nach Impulsbeginn ein. Nach 400 ns wird ein Dissoziationsgrad von 15% erreicht. Durch Variation der Parameter konnte man erkennen, daß die hohe Absorption des HF-Gases zum einen auf der Erhöhung der Rotationstemperatur beruht. Die Besetzung der J-Zustände  $J = 5-12$ , die den Laser absorbieren, nimmt zu. Zum anderen ist sie auf die schnelle VV-Relaxation zurückzuführen.

Modell II stellt einen zweiten Ratengleichungsansatz dar. Als Ratenkonstanten werden die mit der Surprisalanalyse gewonnenen Werte verwendet. Es wird für alle Schwingungszustände eine thermische Rotationsverteilung angenommen, die durch die Translations-temperatur  $T$  festgelegt ist. Die Temperaturentwicklung wird explizit berechnet /2/.

$$\Delta T(t) = \frac{1}{c_v} [-\Delta E_{vib}(t) + \Delta E_{Abs} - \Delta E_{Diss}(t)] \quad (21)$$

mit

$$c_v = 20.84 \cdot [HF] + 12.51 \cdot [H+F] \left[ \frac{J}{Kcm^3} \right]$$

Die Rechnung wird auch hier für einen Energiefluß von  $5,5 J/cm^2$  und einen Gasdruck von 60 Torr HF durchgeführt. Es wird eine Absorption von 9 Quanten/Molekül errechnet. Der zeitliche Verlauf von Transmission, von Translationsenergie und Dissoziation ist in Abb. 9 dargestellt.

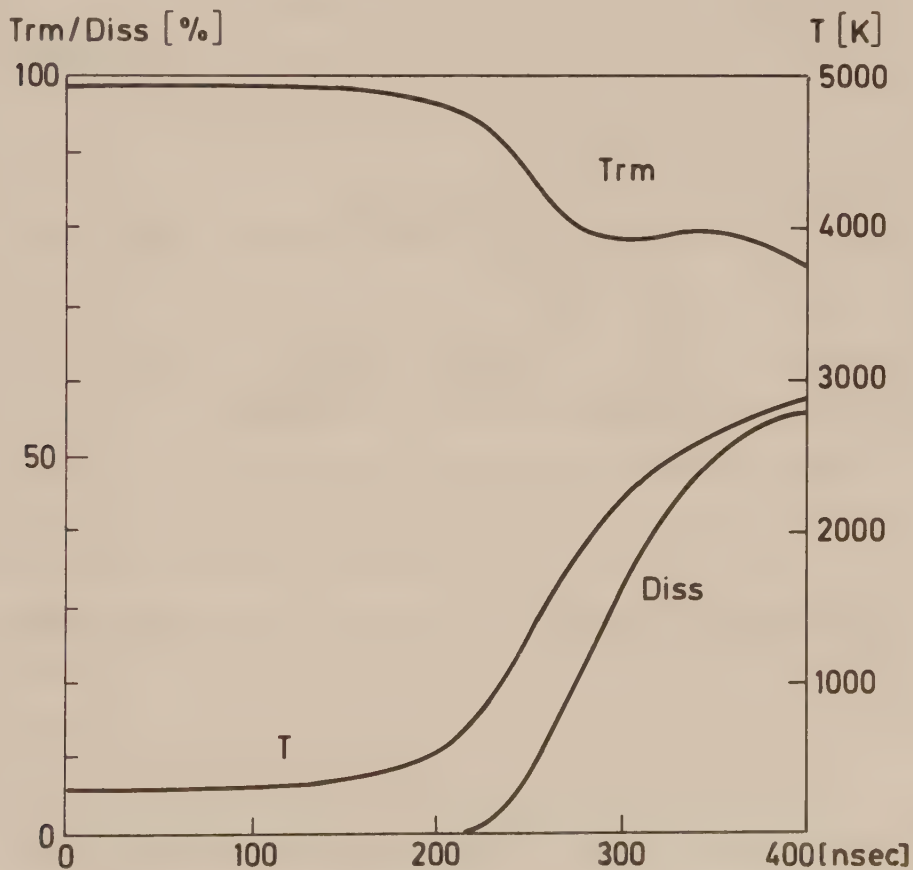


Abb 9: Zeitlicher Verlauf von Transmission (in 3,4 mm Schicht), Translationsenergie und Dissoziationsgrad nach Modell II /2/

Abb.10 zeigt die Schwingungsbesetzung zu verschiedenen Zeiten. Man beobachtet auch im Modell II eine Anregung der Schwingung weit über die Translations-Rotationstemperatur. Nach 250 ns wird ein Maximum in der Schwingungsbesetzung erreicht. Danach geht die Schwingungsbesetzung wieder zurück. Dies ist verknüpft mit dem Einsetzen der Dissoziation und einem starken Anwachsen der Translationstemperatur. Die Schwingungsbesetzungen sind zwar nicht in einem thermischen Gleichgewicht, die Abweichung von einer Boltzmannfunktion ist aber nicht sehr groß.

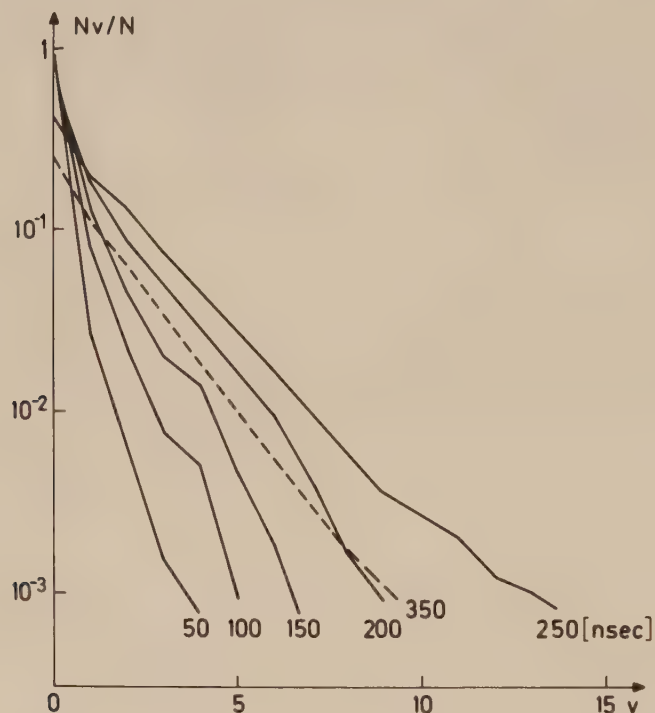


Abb. 10: Schwingungsbesetzung zu verschiedenen Zeiten nach Modell II /2/

In beiden Modellen wird eine hohe Schwingungsanregung bei langsam ansteigender Translationstemperatur, sowie eine kräftige Dissoziation aus dieser nichtthermischen Anregung heraus gefunden. In Modell I wird die Entwicklung der Translationstem-

peratur mit Formel (20) von vorneherein festgelegt. Deshalb kann von Modell I keine korrekte Beschreibung der Dynamik der Temperaturentwicklung erwartet werden. In Modell II wird die Temperatur explizit berechnet. Hier beobachtet man gegen Ende des Anregungsimpulses eine gewisse Annäherung von Schwingungs- und Translationstemperatur.

Die Ratenkonstanten wurden in beiden Modellen für hohe Schwingungsquanten  $v$  und hohe Temperaturen extrapoliert. Daher können die Ergebnisse in diesen Bereichen nur als qualitative Beschreibung angesehen werden. Während Modell II für die Schwingungsbesetzung eine nahezu thermische Verteilung vorhersagt, ergibt sich in Modell I eine Verteilung mit einer totalen Inversion bei  $v = 13$ . Dies hat seine Ursache in den sehr hohen VV-Ratenkonstanten, die in Modell I verwendet werden. Der Vergleich mit der Trajektorienrechnung /6/ zeigt, daß die VV-Konstanten in Modell I überschätzt werden. Insgesamt scheint Modell II die realistischere Beschreibung zu sein.

#### d) Modell der thermischen Dissoziation

Bei der Schwingungsanregung des HF-Gases mit dem Laser wird das Gas in einen extremen Nichtgleichgewichtszustand gebracht. Die Verteilung der Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade nähert sich nach einiger Zeit einer thermischen Verteilung an. Im folgenden wird das Verhalten des HF-Gases bei thermischen Bedingungen untersucht. Chemische Gleichgewichtskonstanten geben an, in welchem Verhältnis die verschiedenen Dissoziationsprodukte im Gleichgewicht zueinander stehen. Thermische Ratenkonstanten machen eine Aussage, wie schnell ein thermalisiertes Gas dissoziiert und sich dem chemischen Gleichgewicht annähert. Da das Gas während des experimentell untersuchten Zeitraums von  $2 \mu\text{s}$  sich nicht wesentlich ausdehnt (s. Schlierenexperiment Kap. 6), wird im folgenden das Gasvolumen als konstant angesehen, d.h. mit zunehmender Temperatur steigt auch der Druck. Das Verhältnis der verschiedenen Teilchensorten ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{F}_2]} = k_{\text{pHF}} \quad \frac{[\text{H}]^2}{[\text{H}_2]} = k_{\text{pH}} \quad \frac{[\text{F}]^2}{[\text{F}_2]} = k_{\text{pF}}$$

$$\frac{[\text{F}^-]}{[\text{F}] \cdot [\text{e}^-]} = k_{\text{pF}^-} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{e}^-]}{[\text{H}]} = k_{\text{pH}^+}$$

(22)

Die Konstanten  $k_p$  sind Funktionen der Temperatur. In den JANAF-Tabellen /11/ sind die Konstanten  $k_p$  bis  $T = 6000$  K angegeben. Die Gleichungen (22) wurden unter der Bedingung  $V = \text{const.}$  gelöst. Abb. 11 zeigt das Verhältnis des Partialdrucks der jeweiligen

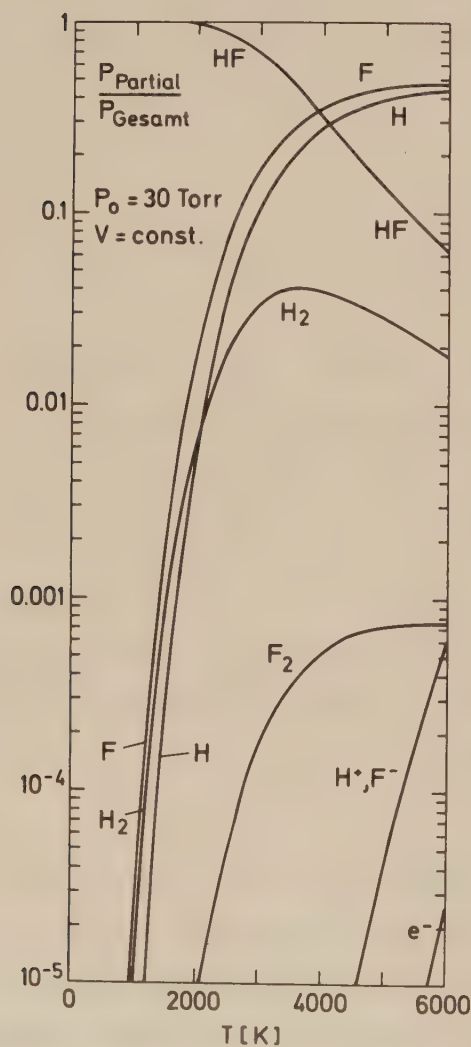


Abb. 11:

Konzentration der verschiedenen Reaktionsprodukte des HF im chemischen Gleichgewicht bei konstantem Volumen

Teilchensorte zum Gesamtdruck (Anfangsbedingungen:  $P_0 = 30$  Torr bei  $T_0 = 300$  K). Bei hohen Temperaturen sind die wesentlichen Dissoziationsprodukte H- und F-Atome. Bei Temperaturen über 4500 K treten  $H^+$ - und  $F^-$ -Ionen mit einem Anteil von mehr als  $10^{-5}$  auf. Die Konzentration an freien Elektronen liegt auf Grund der Elektronenaffinität der Fluoratom noch um 1,5 Größenordnungen darunter. Der Anteil an undissoziiertem HF ist in Abb. 12 dargestellt. Wachsende Gasdichte verschiebt das chemische Gleichgewicht etwas zum undissoziierten HF.

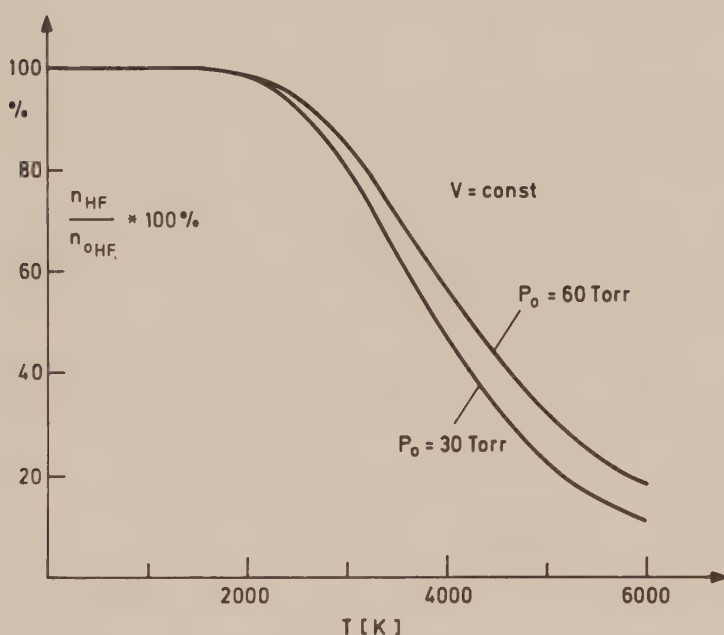


Abb. 12: Anteil an undissoziiertem HF-Gas im chemischen Gleichgewicht bei konstantem Volumen

Aus der spezifischen Wärme der beteiligten Gase und aus der Dissoziationsenergie des HF läßt sich bestimmen, welche Temperatur sich einstellt, wenn man dem Gas eine bestimmte Energiemenge zuführt. Die Werte  $C_V$  wurden den JANAF-Tabellen /11/ entnommen. Die Dissoziationsenergie beträgt  $E_{\text{diss}} = 566,52 \text{ kJ/Mol} = 47\,333 \text{ cm}^{-1}$ /12/. Als Vereinfachung wird angenommen, daß das HF-Gas

nur in H- und F-Atome dissoziiert.  $n_{\text{HF}}^*$  stellt den Anteil an undissoziiertem HF dar.

$$E(T) = \int_{300\text{ K}}^T C_{\text{VHF}}(T') n_{\text{HF}}^*(T) + (C_{\text{VH}}(T') + C_{\text{VF}}(T')) (1 - n_{\text{HF}}^*(T)) dT' + E_{\text{diss}} (1 - n_{\text{HF}}^*(T)) \quad (23)$$

Der in den Experimenten verwendete HF-Laser liefert IR-Photonen auf verschiedenen Linien mit einer mittleren Photonenenergie von  $3500\text{ cm}^{-1}$ . In Abb 13 ist nun die Temperatur gegen die zugeführte Energie in [kJ/Mol] bzw. [Photonen/Molekül] aufgetragen.

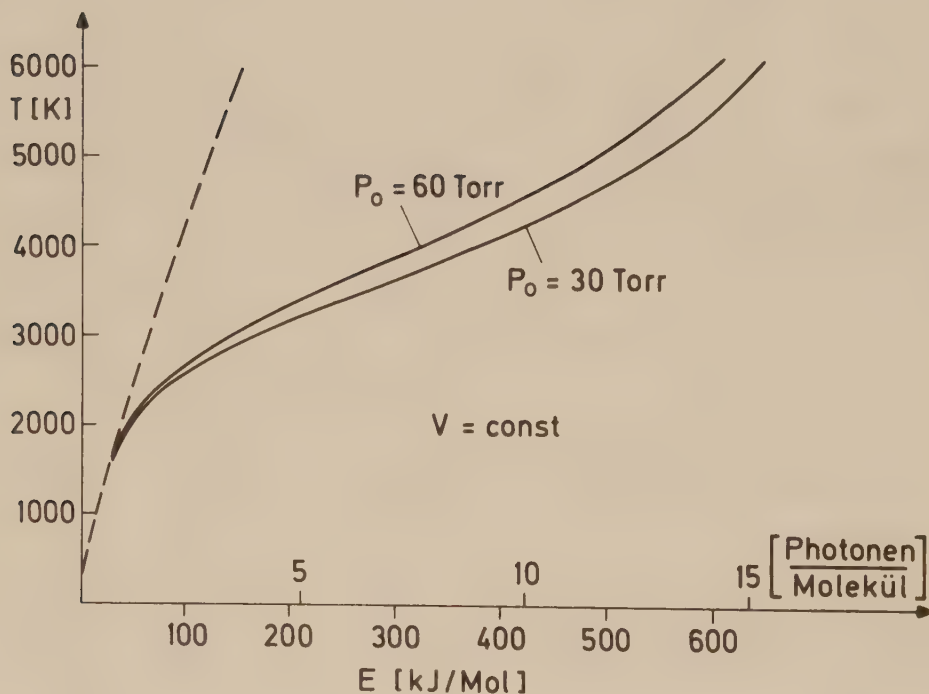
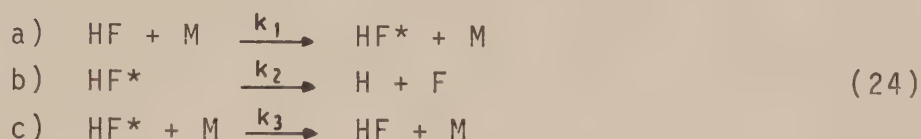


Abb. 13: Abhängigkeit der Temperatur des HF-Gases von der zugeführten Energie  
 ----- ohne Dissoziation  
 ————— mit Dissoziation, entsprechend dem chemischen Gleichgewicht

Ohne Dissoziation (gestrichelte Kurve) erreicht man bereits mit 150 kJ/Mol eine Temperatur von 6000 K. Im chemischen Gleichgewicht mit den Produkten H und F sind dagegen 600 kJ/Mol erforderlich, um dieselbe Temperatur zu erzeugen.

Die Dissoziation von HF stellt eine unimolekulare Reaktion dar. Bei unimolekularen Reaktionen ist der Ablauf einer Reaktion durch folgende Prozesse bestimmt /13,14/:



Das Gas befindet sich in einem Wärmebad der Teilchen M (z.B. M = Ar, M = HF). Das Molekül wird durch einen Stoß in einen Anregungszustand gebracht, der über der Dissoziationsenergie liegt. Das angeregte Molekül zerfällt mit einer Zeitkonstante  $k_2$ .  $k_2$  entspricht beim HF etwa dem Inversen einer Schwingungsperiode. Wenn ein zweiter Stoß stattfindet, bevor das Molekül zerfallen ist, so wird es wieder deaktiviert.  $k_1$  und  $k_3$  sind abhängig vom Puffergasdruck. Bei den hier verwendeten Gasdichten gilt  $k_2 \gg k_1, k_3$ . Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist also die Anregung (24a) der HF-Moleküle. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zum Druck des Puffergases. Die Dissoziation läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$-\frac{d[\text{HF}]}{dt} = \frac{d[\text{H} + \text{F}]}{dt} = k_1 [\text{M}] \cdot [\text{HF}] \quad (25)$$

Experimentelle Werte für die Ratenkonstante  $k_1$  liegen aus Schockwellenexperimenten vor. Bei den Messungen am HF wurde von Jacobs et al. /15/ als Puffergas Argon verwendet. Die Meßpunkte lassen sich durch die empirische Form der "Arrheniusfunktion" folgendermaßen anpassen:

$$k_1 = 10^{15} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol s}} \right] \cdot \exp \left( - 527 \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} \right] / RT \right) \quad (26)$$

Eine ähnliche Messung von Blauer /16/ liefert etwa um einen Faktor 2 niedrigere Werte.

Die thermische Dissoziation läuft also mit einer charakteristischen Zeitkonstante  $\tau = 1/k_1 \cdot [M]$  ab. Für ein Gasgemisch von Argon mit wenigen Prozent HF bei einer Teilchendichte von  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/cm}^3$  ( $\hat{=} P_0 = 60 \text{ Torr}$  bei 293 K) wurde die Zeitkonstante  $\tau$  in Abhängigkeit von der Temperatur unter Verwendung von Formel (26) berechnet (s. Abb. 14). Mit wachsender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit um viele Zehnerpotenzen zu. Bei 4000 K liegt  $\tau$  im ms-Bereich, bei 6000 K im  $\mu\text{s}$ -Bereich.

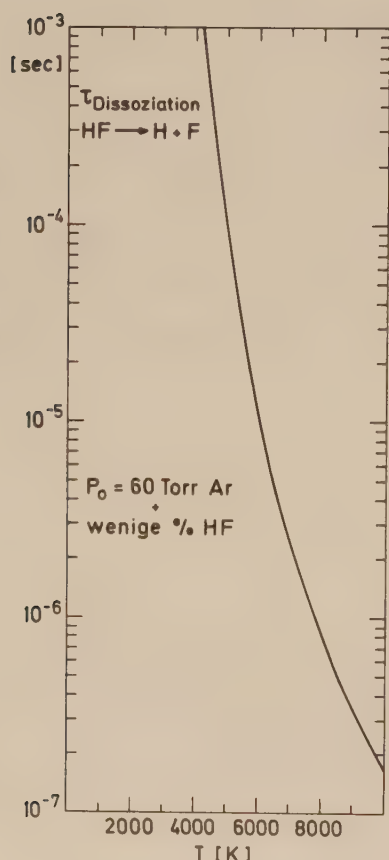


Abb. 14:  
Zeitkonstante für thermische  
Dissoziation von HF mit Argon  
als Puffergas  
 $P_0$  = Druck bei Raumtemperatur

Im folgenden Modell wird die thermische Dissoziation von reinem HF studiert. Die ablaufenden Dissoziationsprozesse führen zu einer langsam abnehmenden Temperatur. Es werden folgende Annahmen gemacht:

- a) Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird das HF-Gas auf eine Gleichgewichtstemperatur  $T_0$  aufgeheizt. Zu diesem Zeitpunkt liegt das HF-Gas noch völlig undissoziiert vor.
- b) Der Ablauf der Dissoziation wird bestimmt durch die thermische Ratenkonstante  $k_1$ . Da für reines HF keine Daten zur Verfügung stehen, wird Formel (26) übernommen. Die Wahl des Puffergases hat aber einen Einfluß auf den Faktor vor dem Exponenten. Bei anderen Molekülen werden Unterschiede bis zu einem Faktor 10 beobachtet /14/. Wegen der Verwendung der Formel (26) kann man keine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment erwarten. Jedoch wird das qualitative Verhalten gut beschrieben.
- c) Die Rückreaktion wird nicht berücksichtigt. Das Modell ist deshalb nur bei relativ schwacher Dissoziation gültig.
- d) Eine Ausdehnung des geheizten Gasvolumens wird nicht berücksichtigt.

$$\frac{dn_{HF}^*}{dt} = -k_1(T) n_0 n_{HF}^*(t) \quad (27)$$

$$T(t) = \frac{E_0 - (1 - n_{HF}^*(t)) E_{diss}}{C_{VHF} n_{HF}^*(t) + (C_{VH} + C_{VF})(1 - n_{HF}^*(t))} \quad (28)$$

Es werden folgende Größen verwendet:

- $n_0$  ursprüngliche Teilchendichte der HF-Moleküle in  $[Mol/cm^3]$   
 $n_{HF}^*$  Anteil an undissoziiertem HF  
 $E_0$  Energieinhalt des Gases bei der Temperatur  $T_0$   
 $E_{diss}$  Dissoziationsenergie von HF,  $E_{diss} = 566,52 \text{ kJ/Mol}$  /12/  
 $C_V$  spezifische Wärme bei konstantem Volumen nach JANAF /11/  
als temperaturunabhängig angenommen

Die Beziehungen (26) und (28) wurden in (27) eingesetzt. Die Differentialgleichung wurde numerisch gelöst. Als Anfangstemperatur nahm man  $T_0 = 8000$  K an. Das Ergebnis ist in Abb. 15 dargestellt. Man erkennt ein rasches Absinken der Temperatur in den ersten 500 ns. Danach nimmt die Temperatur, die im Bereich 5000 K - 6000 K liegt, nur noch recht langsam ab. Die Geschwindigkeit der Dissoziation  $\frac{dn_{HF}^*}{dt}$  ist nach (27) proportional zur Teilchendichte  $n_0$ . Deshalb beobachtet man bei  $P_0 = 60$  Torr eine schnellere Dissoziation als bei  $P_0 = 30$  Torr. Auch die Abnahme der Temperatur ist bei erhöhter Teilchendichte schneller. Die Temperatur im chemischen Gleichgewicht ergibt sich bei dem hier

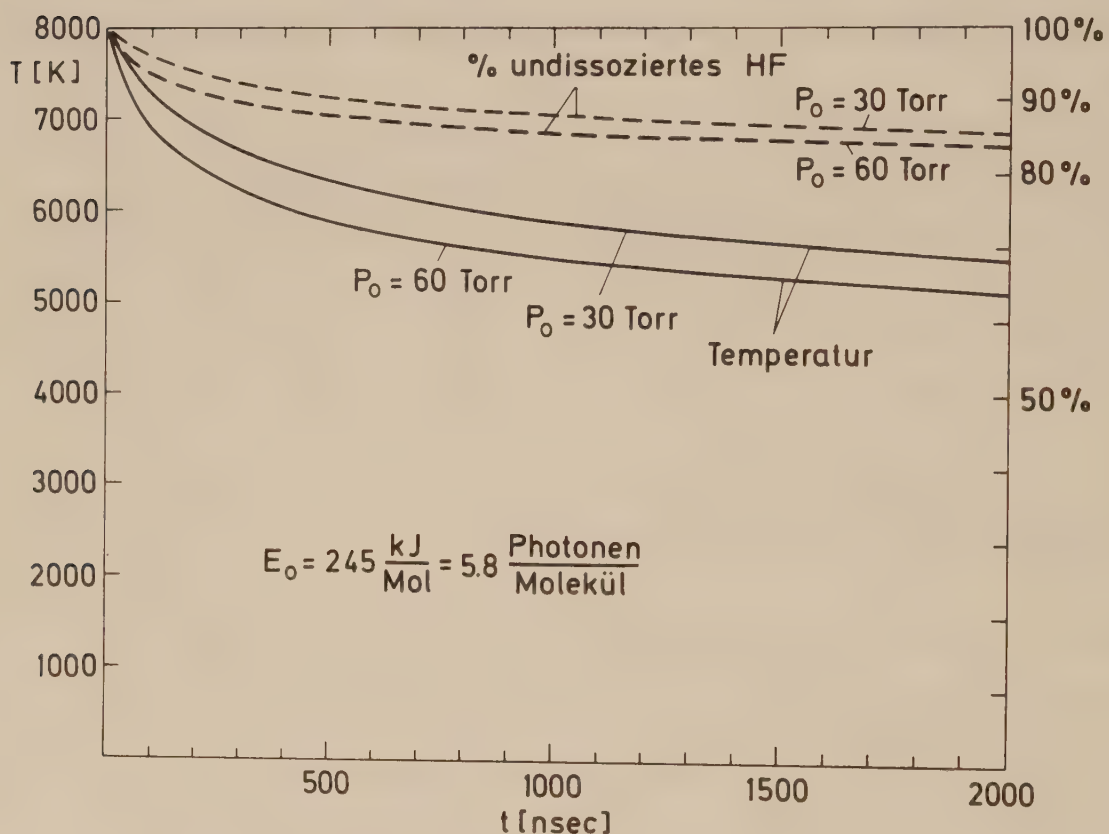


Abb. 15: Temperaturverlauf und Dissoziationsgrad nach thermischem Modell  
 $P_0$  Druck bei Raumtemperatur

angenommenen Energieinhalt  $E_0$  zu 3300 K ( $P_0 = 30$  Torr) bzw. 3550 K ( $P_0 = 60$  Torr). Ein Vergleich mit Abb. 15 zeigt, daß das Gas nach 2  $\mu$ s noch weit vom chemischen Gleichgewicht entfernt ist und daß man durch die Vernachlässigung der Rückreaktion keinen großen Fehler macht.

Dieses Modell nimmt eine Anregung in Form einer  $\delta$ -Funktion an, während die Anregung im Experiment kontinuierlich über einen Zeitraum von 450 ns erfolgt. Die erreichbare Maximaltemperatur ist bei kontinuierlicher Anregung durch das Verhältnis von Anregungsgeschwindigkeit und Dissoziationsgeschwindigkeit gegeben. Des weiteren wird in diesem Modell nicht berücksichtigt, daß das Gas während der Laseranregung und kurze Zeit danach sich nicht im thermischen Gleichgewicht zwischen der Schwingung und der Rotation befindet. Das Modell stellt für den Zeitraum einige 100 ns nach Beendigung der Anregung nach der Thermalisierung eine gute Beschreibung des Systems dar.

Aus experimentellen Daten über die Temperaturabnahme kann man umgekehrt die Arrheniusfunktion  $k_1$  bestimmen. Unter der Annahme, daß die absorbierte Energie  $E_0 \ll E_{\text{diss}}$  ist, und daß nur ein kleiner Teil des HF-Gases bereits dissoziiert ist, erhält man aus (27) und (28)

$$k_1(T) = \frac{1}{n_{\text{HF}}^0} \frac{C_{\text{VHF}} E_{\text{diss}}}{[E_{\text{diss}} - T(C_{\text{VHF}} - C_{\text{VH}} - C_{\text{VF}})]^2} \frac{dT}{dt} \quad (29)$$

Diese Beziehung wird später noch benötigt (vgl. Kap. 8f).

### 3. Beschreibung des HF-Lasers

#### a) Chemische Pumpreaktion

In chemischen Lasern wird die Inversion durch eine chemische Reaktion eingeleitet. Der hier verwendete HF-Laser arbeitet nach folgendem Reaktionsschema /17/:



(30)



Für XF kann beispielsweise  $SF_6$  verwendet werden. Durch die chemische Reaktion erhält man eine primäre Schwingungsbesetzung /18/ von

$$n_{v=0} : n_{v=1} : n_{v=2} : n_{v=3} = 3\% : 20\% : 73\% : 4\%.$$

Die primäre Rotationsverteilung /18/ ist in Abb. 16 dargestellt.

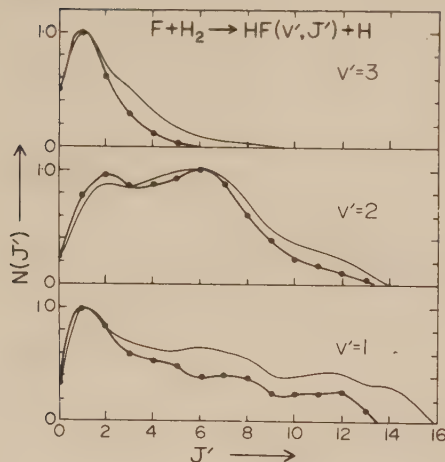
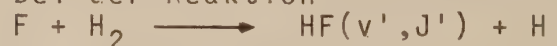


Abb. 16:

Primäre Rotationsverteilung  
bei der Reaktion



●●● T = 279 K

— T = 1315 K

experimentelle Daten aus /18/

Durch Stöße nähert sich die Rotation einer thermischen Verteilung an. Der HF-Laser schwingt auf verschiedenen P-Linien in Form einer Kaskade an. Die Laseremission auf einem Schwingungsrotationsübergang erhöht die Inversion für eine Linie des nächst höheren

Schwingungsübergangs durch die rasche Entvölkerung des entsprechenden Schwingungsrotationsniveaus. Es werden P-Linien der Übergänge 1-0, 2-1 und 3-2 beobachtet. Mit Hilfe selektiver Resonatoren und durch Wahl geeigneter Anregungsbedingungen kann der Laser aber auch auf R-Linien und reinen Rotationsübergängen zum Anschwingen gebracht werden.

### b) Experimenteller Aufbau

Der verwendete HF-Laser wurde hier im Institut gebaut /1/. Er arbeitet mit einem Gemisch aus  $\text{SF}_6$  und  $\text{H}_2$  in einer gepulsten transversalen Entladung. Die Entladung hat ein Volumen von  $4 \times 5 \times 300 \text{ cm}^3$ . Um eine homogene Entladung zu erreichen, wird eine Anode verwendet, die aus 2000 Pinelektroden besteht (Abb. 17). Diese sind über eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung widerstandsentskoppelt.  $25 \text{ cm}^3$  gesättigte  $\text{CuSO}_4$ -Lösung werden auf 1 l mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Der Widerstand zwischen den Zuleitungen und einer einzelnen Pinelektrode beträgt dann

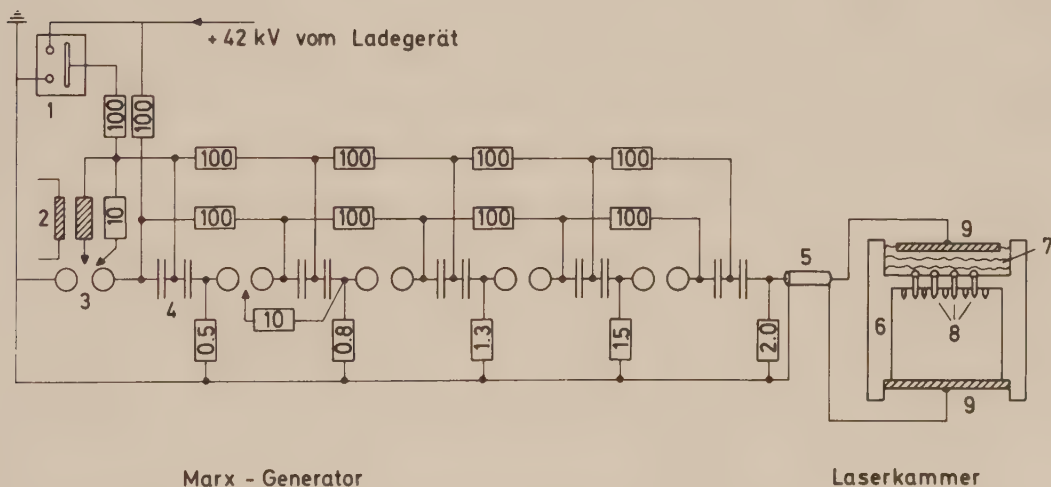


Abb. 17: Spannungsversorgung des HF-Lasers

|                  |                   |                             |
|------------------|-------------------|-----------------------------|
| 1 Kurzschließer  | 4 Kondensatoren   | 7 CuSO <sub>4</sub> -Lösung |
| 2 Triggertrafo   | 5 Koaxkabel       | 8 Pinelektroden             |
| 3 Funkenstrecken | 6 Plexiglaskörper | 9 Kathode bzw. Anode        |

Widerstandsangaben in kΩ

etwa  $1 \text{ k}\Omega / 19/$ . Die Entladung wird von einem fünfstufigen Marx-generator gespeist mit  $C = 100 \text{ nF}$  pro Stufe, der mit einem Ladegerät auf  $42 \text{ kV}$  aufgeladen wird (vgl. Abb. 17). Der Marx-generator ist durch 12 Koaxialkabel mit dem Laser verbunden, um die Induktivität klein zu halten. Der Laser kann etwa alle  $20 \text{ s}$  geschossen werden. Diese Zeit ist nötig, um gebildetes Grundzustands-HF abzupumpen und um die Schlieren abklingen zu lassen, die durch die Aufheizung des Gases nach dem Laserschuß entstehen. Um reproduzierbare Linienzusammensetzung und Energie zu bekommen, wurde in den Experimenten mit einer konstant gehaltenen Repetitionsrate von 1 pro  $50 \text{ s}$  gearbeitet. Der Laser wurde bei  $100 \text{ Torr}$  Gesamtdruck mit einem Gasdurchfluß von etwa  $30 \text{ Torr} \cdot \text{l/s}$  bei einem Gasmischungsverhältnis  $\text{SF}_6 : \text{H}_2$  von  $12 : 1$  betrieben. Der Resonator hat eine Länge von  $3,15 \text{ m}$ . Er besteht aus einem Goldspiegel mit einem Krümmungsradius  $R = 30 \text{ m}$  und einer planparallelen Quarzscheibe (Infrasil) mit einer Transmission von  $94\%$ . Die Spiegel sind direkt an das Lasergefäß angeflanscht. Auf diese Weise vermeidet man Verluste durch Brewsterfenster. Das Lasergas strömt bei den Endspiegeln ein und in der Mitte des Gefäßes aus. Damit vermeidet man bis zu einem gewissen Grad, daß der entstehende Fluorwasserstoff mit den Fenstern in Kontakt kommt. Der Laser liefert eine Energie von  $7 \text{ J}$  auf einer Fläche von  $4 \times 3 \text{ cm}^2$ . Die Impulsdauer beträgt  $450 \text{ ns}$  (volle Breite bei halber Höhe:  $220 \text{ ns}$ ) Der Laser hat eine Divergenz von etwa  $5 \text{ mrad}$ . Die Aufnahme eines Brennflecks im Fokus einer Linse zeigt, daß eine Teil der Linien eine etwas geringere Divergenz aufweist. Da die Auskoppelscheibe  $94\%$  des Laserlichts durchläßt, läuft der Laser nahezu superstrahlend. Dies ist für die hohe Divergenz verantwortlich. Der Laser strahlt auf etwa 20 Linien im Frequenzbereich  $2,67 - 3,1 \text{ }\mu\text{m}$ . Die relativen Intensitäten und das zeitliche Verhalten werden im folgenden Kapitel untersucht.

Die Endspiegel werden mit der Zeit von den Reaktionsprodukten der Gasentladung angegriffen. Sie müssen nach etwa 500 Schuß ausgewechselt und neu beschichtet bzw. poliert werden. Gelegent-

lich mußten ein Teil der Widerstände - es handelt sich hier um mit einem Elektrolyten gefüllte Schläuche - , sowie Kabel, die den Marxgenerator mit dem Laser verbinden, ausgetauscht werden.

### c) Parameterstudien

Es wurde die Abhängigkeit der Laserenergie von Gasdruck und Gaszusammensetzung studiert. Zur Energiemessung verwendete man einen Gentec-Meßkopf. In Abb. 18 ist die Abhängigkeit der Laserenergie von Gasdruck und Gaszusammensetzung dargestellt. Maximale Energie erhält man bei etwa 100 Torr Gesamtdruck und bei einem Mischungsverhältnis von  $P_{\text{SF}_6} : P_{\text{H}_2} = 12 : 1$ . Da der Wasserstoff das schwingungsangeregte  ${}^6\text{HF}$  desaktiviert, muß der Wasserstoffanteil so niedrig gehalten werden.

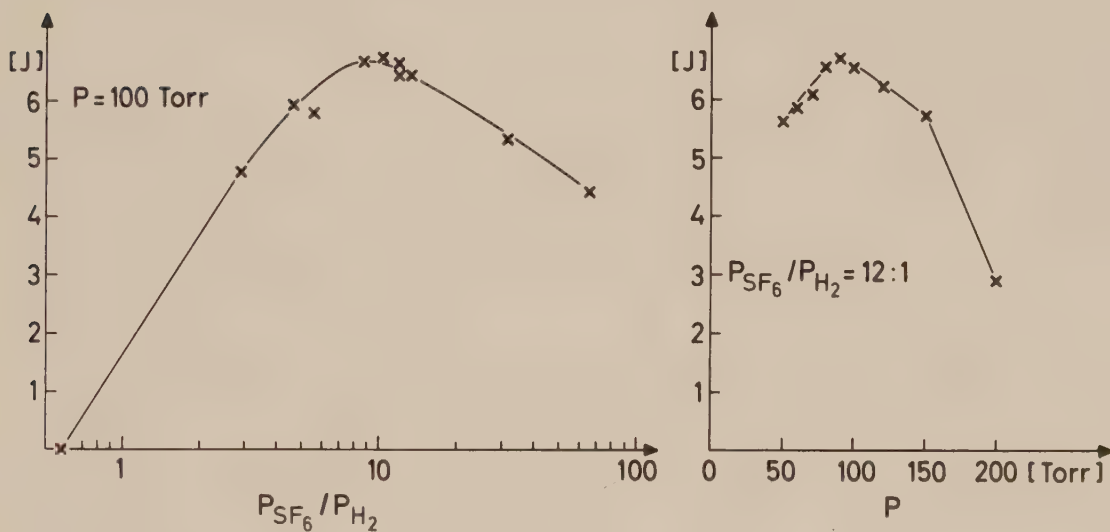


Abb. 18: Laserenergie in Abhängigkeit von Gasdruck und Gaszusammensetzung

Die Linienzusammensetzung des HF-Lasers wurde unter Verwendung eines Monochromators Marke "McPherson Nr. 218" ( $f = 30 \text{ cm}$ ) bei einer Auflösung untersucht, die besser war als  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Der Monochromator wurde mit Hilfe der 4. Ordnung des HeNe-Lasers grob vorjustiert. Da der Luftdruck über den Brechungsindex einen Einfluß auf die exakte Wellenlänge hat, war eine Nach-eichung mit einer eindeutig identifizierten HF-Laserlinie erforderlich. Es wurden zeitaufgelöste und zeitintegrierte Messungen durchgeführt. Für die zeitaufgelösten Messungen wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter GeAu-Detektor (SBRC) ohne Vorverstärker mit einer Auflösung von etwa  $7 \text{ ns}$  verwendet. Die zeitintegrierten Daten wurden mit einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten InSb-Detektor (SBRC) mit Vorverstärker gewonnen. Das System InSb-Detektor + Monochromator wurde mit einem Schwarzkörperstrahler geeicht. Das Laserlicht wurde am Eintrittsspalt um mehrere Größenordnungen abgeschwächt und mit einer Infrasil-mattscheibe diffus gemacht. Das aus dem Monochromator austretende Licht fokussierte man mit einer Infrasilinse ( $f = 14 \text{ mm}$ ,  $D = 10 \text{ mm}$ ) auf das Detektorelement. Die Signale wurden mit einem Oszillographen registriert. Ein zweiter GeAu-Detektor lieferte ein zeitliches Referenzsignal.

In Abb. 19 sind die relativen Intensitäten und der zeitliche Verlauf der HF-Laserlinien bei verschiedenen Betriebsbedingungen dargestellt. Die Energiewerte der Laserlinien haben eine relative Genauigkeit von  $\pm 30\%$ . Die Linienzusammensetzung und das Zeitverhalten hängen nicht sehr kritisch von Druck und Gasgemisch ab. Auffällig ist die starke Signalverlängerung auf  $900 \text{ ns}$  beim Betrieb mit sehr wenig  $\text{H}_2$ . Das hier dargestellte Verhalten stimmt gut mit anderen in der Literatur beschriebenen gepulsten HF-Lasern überein /20/. Der Laser wurde im weiteren bei  $P_{\text{tot}} = 100 \text{ Torr}$  und  $P_{\text{SF}_6} : P_{\text{H}_2} = 12 : 1$  betrieben. Unter diesen Bedingungen ist das Verhältnis der Energie der verschiedenen Schwingungsbanden

$$E_{1-0} : E_{2-1} : E_{3-2} = 21,2\% : 68,4\% : 10,3\% .$$

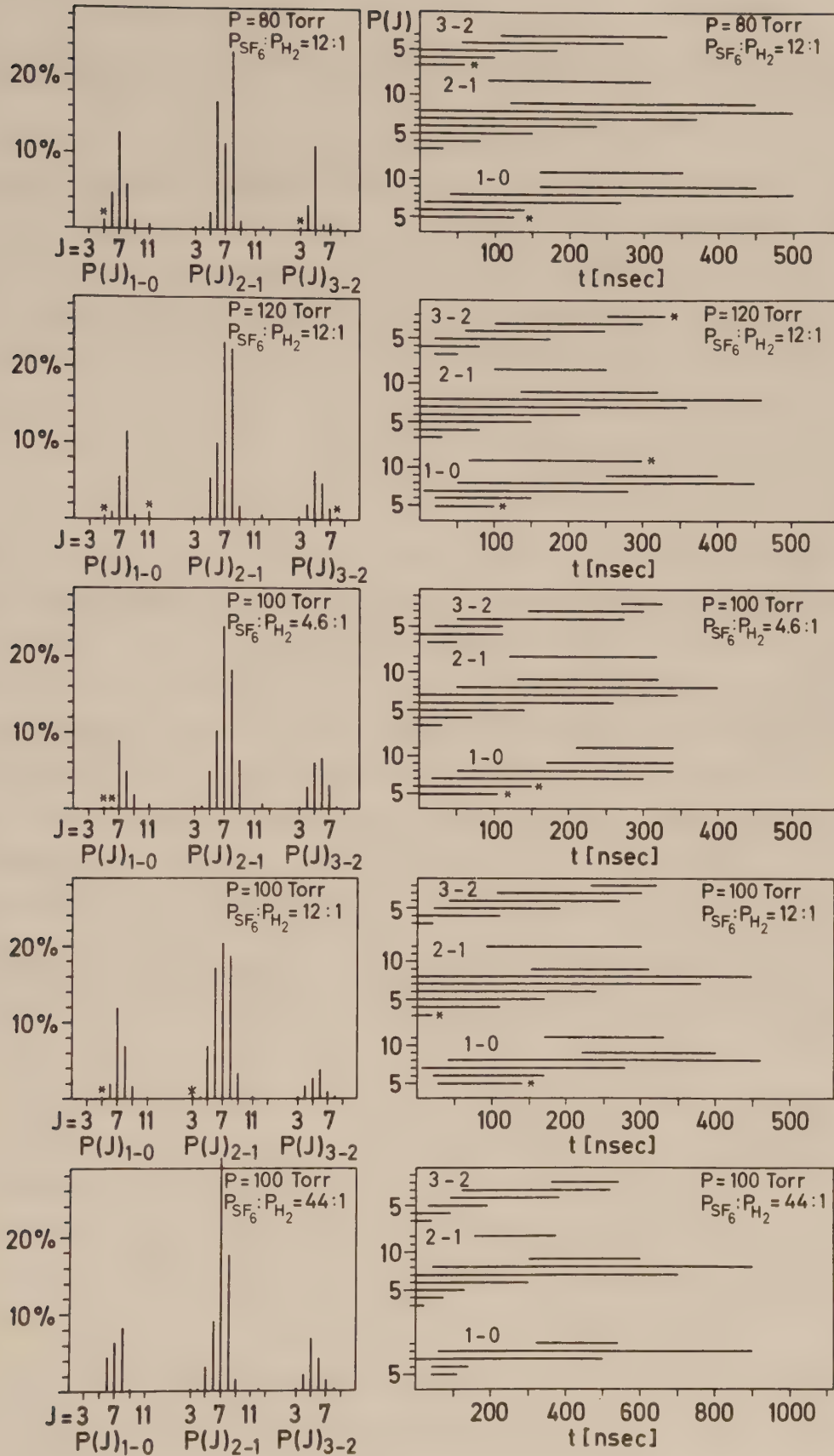


Abb.19: Links: Relative Energie der Laserlinien  
 Rechts: Zeitliches Verhalten der Laserlinien  
 \* Diese Linien schwingen nicht immer an.

#### 4. Zusammenfassung früherer experimenteller Untersuchungen

In /1/ sind erste experimentelle Untersuchungen beschrieben, die am optisch angeregten HF-Gas durchgeführt wurden. Für die Anregung wurde derselbe Laser verwendet, der in Kap. 3 beschrieben ist. Eine zeitintegrierte Absorptionsmessung zeigte, daß das HF-Gas unter stoßdominierten Bedingungen eine erhebliche Energiemenge aufnehmen kann. Da diese Messungen nicht bei optisch dünnen Verhältnissen durchgeführt wurden und da das Beersche Gesetz hier nicht anwendbar ist, ist eine quantitative Analyse dieser Daten nicht möglich.

Des weiteren wurde in /1/ das Auftreten von Dissoziation des HF-Gases durch die Laserstrahlung untersucht. Der Laserstrahl wurde mit einem Teleskop eingeengt und hatte an der Gaszelle eine Energiefußdichte von  $12 \text{ J/cm}^2$ . Da dissoziiertes HF beim Abkühlen wieder rekombiniert, wurde dem Gas zur Diagnose  $\text{D}_2$  zugefügt ( $P_{\text{HF}} = 60 \text{ Torr}$ ,  $P_{\text{D}_2} = 15 \text{ Torr}$ ,  $P_{\text{Ar}} = 1,5 \text{ Torr}$ ). Die Analyse mit einem Flugzeitmassenspektrometer zeigte nach einem Laserschuß das Auftreten einer Menge HD, die dem gesamten bestrahlten Volumen entspricht. Bei Zugabe von Argon zum Gasgemisch entstand wesentlich weniger HD. Wie im folgenden Kapitel 5 gezeigt wird, reduziert die Zugabe von Argon drastisch die Energiemenge, die das Gas absorbieren kann.

Des weiteren konnte im angeregten HF-Gas das Auftreten von Inversion festgestellt werden /1/. Zur Messung der stimulierten Emission wurde der in Abb. 20 dargestellte Aufbau verwendet. Der Laserstrahl wurde auf eine 10 cm lange HF-Zelle fokussiert und hatte am Fenster eine Intensität von  $28,5 \text{ MW/cm}^2$  ( $= 6 \text{ J/cm}^2$ ) und in der Zellenmitte  $90 \text{ MW/cm}^2$  ( $= 20 \text{ J/cm}^2$ ).

Im Druckbereich 15 - 90 Torr HF tritt stimulierte Emission auf. Die maximale Energie des optisch gepumpten Lasers beträgt

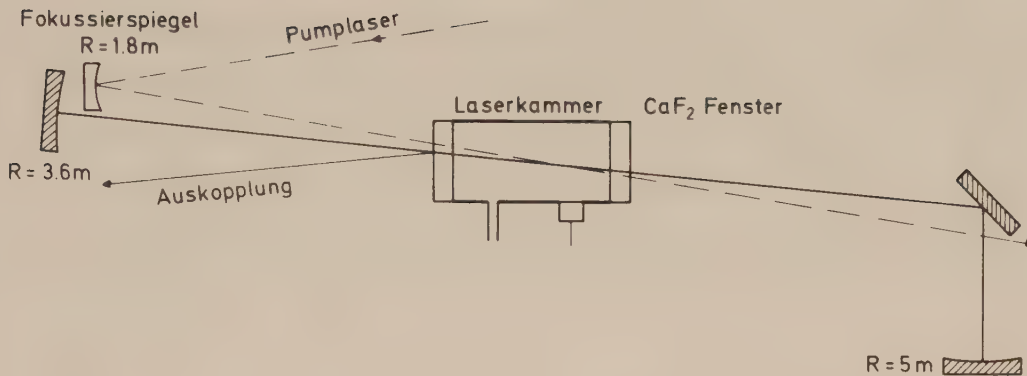


Abb. 20: Aufbau zur Messung der stimulierten Emission /1/

12,5  $\mu\text{J}$ . Das Signal hat eine Halbwertszeit von etwa 80 ns.  
Es werden folgende Linien beobachtet:

|     |           |
|-----|-----------|
| 1-0 | P12 - P18 |
| 2-1 | P10 - P16 |
| 3-2 | P8 - P13  |

Die zeitliche Verzögerung zwischen Pumplaser und optisch gepumpten Laser ist in Abb. 21 dargestellt. Es zeigt sich bei

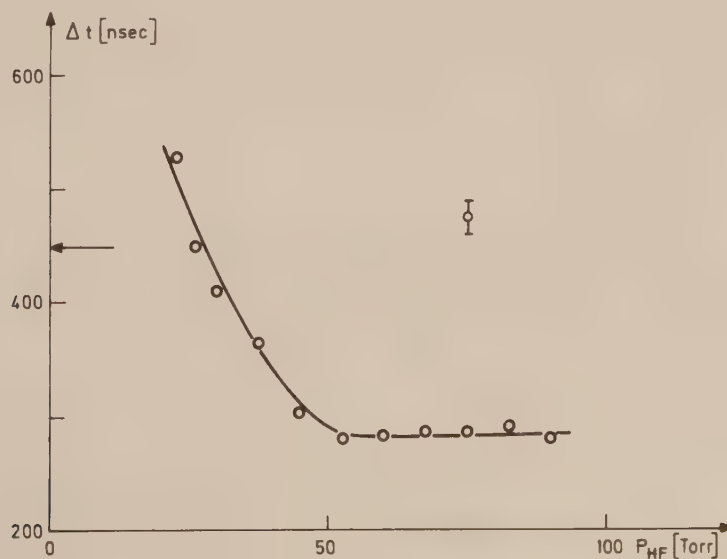


Abb. 21: Zeitverzögerung zwischen Beginn des Pumpimpulses und Beginn der Lasertätigkeit /1/  
Pfeil: Ende des Pumpimpulses

abnehmendem Gasdruck eine zunehmende Verzögerung. Auch die Zugabe von Argon führt zu einem verzögerten Anschwingen.

Das Auftreten von stimulierter Emission läßt sich durch das Modell der partiellen Inversion erklären. Zur Vereinfachung geht man im folgenden von der Anregung durch eine einzelne Pumplaserlinie des 1-0-Übergangs aus. Für die Rotation wird eine thermalisierte Verteilung angenommen. Die Besetzungsinversionsdichte ist für die P-Übergänge durch folgende Beziehung gegeben:

$$\Delta n(v, J) = n_{v+1, J-1} - \frac{2J-1}{2J+1} n_{v, J} \quad (31)$$

Bei thermischer Rotationsverteilung schreibt sich  $n_{v, J}$  folgendermaßen:

$$n_{v, J} = \frac{n_v}{Q(v)} (2J+1) \exp \left( - \frac{E_{v, J}}{kT} \right) \quad (32)$$

$$Q(v) = \sum_{J'=0}^{\infty} (2J'+1) \exp \left( - \frac{E_{v, J'}}{kT} \right)$$

Man kann zeigen, daß bei hohen Rotationstemperaturen aufgrund der Entartungsfaktoren eine positive Inversion möglich ist, auch wenn  $n_{v+1} \leq n_v$  ist. Beim optischen Pumpen mit einer  $P(\hat{J})_{1-0}$ -Linie ist die maximale Besetzung des oberen Schwingungsniveaus durch das Ausbleichen des Pumpübergangs gegeben. In diesem Falle ergibt sich ein Besetzungsverhältnis:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{Q(1)}{Q(0)} \exp \left( - \frac{E_{0, \hat{J}} - E_{1, \hat{J}-1}}{kT} \right) \quad (33)$$

Man erhält für  $J > \hat{J}$  eine positive Inversion. Die Verstärkung ist gegeben durch

$$v = \exp (G \Delta n(v, J) \cdot l) \quad (34)$$

In Abb. 22 ist die sich ergebende Verstärkung dargestellt für  $l = 1 \text{ cm}$ ,  $G = 6,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ,  $P_{\text{HF}} = 50 \text{ Torr}$  mit  $P_{8,1-0}$  als Pumpelinie.

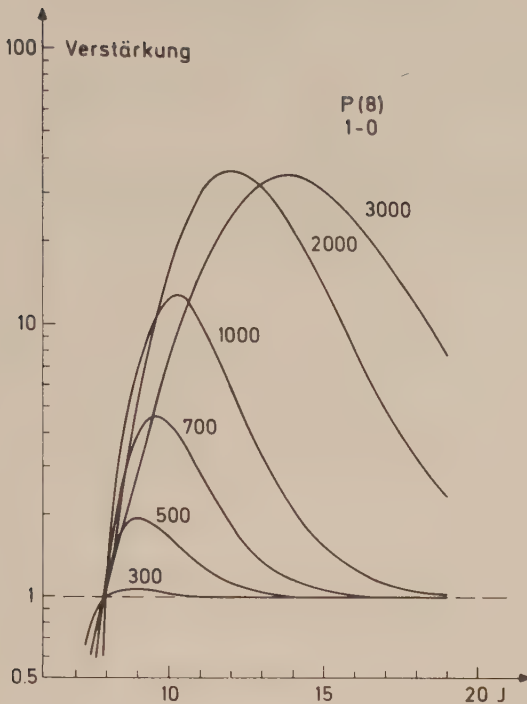


Abb. 22:  
Verstärkung der 1-0-Bande in  
1 cm dicker HF-Schicht bei  
50 Torr HF für die Pumplinie P8  
nach dem Modell der partiellen  
Inversion /1/  
Parameter: Rotationstemperatur  
in K

Aus dem Vergleich des gemessenen Laserspektrums mit den theoretischen Werten von Abb. 22 läßt sich eine Rotationstemperatur von einigen 1000 K abschätzen. Die in den Fluoreszenzmessungen gefundenen Rotationstemperaturwerte (siehe Kap. 8) bestätigen diese Abschätzung.

Für das Auftreten der Lasertätigkeit ergeben sich also zwei Voraussetzungen:

1. Die gepumpten Schwingungsniveaus müssen weitgehend ausgebleicht werden.
2. Die Rotationstemperatur muß hoch genug sein.

Die Inversion wird durch VV- und VR,T-Relaxationsprozesse wieder abgebaut, sowie durch die stimulierte Emission, sofern sich das Gas in einem optischen Resonator befindet. Das Auftreten der stimulierten Emission liefert einen Hinweis darauf, in welchem Zeitraum das System weit von einem thermischen Gleichgewicht entfernt ist.

Die Messung der stimulierten Emission wurde unter Verwendung einer 10 cm langen HF-Zelle durchgeführt. Ein Vergleich mit den Absorptionsmessungen (Kap. 5) zeigt, daß die Schichtdicke, in der das HF-Gas angeregt wird, stark druckabhängig ist. Bei 15 Torr erfolgt die Anregung über die volle Länge von 10 cm, während bei 90 Torr nur wenige Millimeter effektiv gepumpt werden.

## 5. Absorptionsmessungen

### a) Aufbau

Zeitintegrierte Absorptionsmessungen liefern eine Information darüber, welche Energie pro Schichtdicke  $\Delta E/\Delta s$  von dem HF-Gas aufgenommen werden kann. Daraus kann man abschätzen, ob bei der jeweiligen Anregungsbedingung Dissoziation zu erwarten ist. Bei einer solchen Messung wird über die zeitliche Entwicklung der Größen gemittelt, die einen Einfluß auf die Absorption haben, wie z. B. die zeitliche Entwicklung der Rotationstemperatur und der Besetzung der absorbierenden Schwingungsniveaus. Der verwendete Aufbau ist in Abb. 23 dargestellt. Der Laserstrahl wird mit einem Teleskop eingeengt. Es besteht aus dem Goldspiegel S ( $f_1 = 50$  cm) und der Infrasil Linse L ( $f_2 = 10, 15, 20.6$  bzw.  $30$  cm). Das Teleskop bildet die Blende B auf die HF-Zelle ab. Die Fenster der HF-Zelle bestehen aus Saphirscheiben. Die Schichtdicke des Gases ist einstellbar zwischen 4 mm und 34 mm. Der Laser wurde mit einer konstanten Schußrate von 1 pro 50 s betrieben. Es wurde über jeweils 10 Schüsse gemittelt.

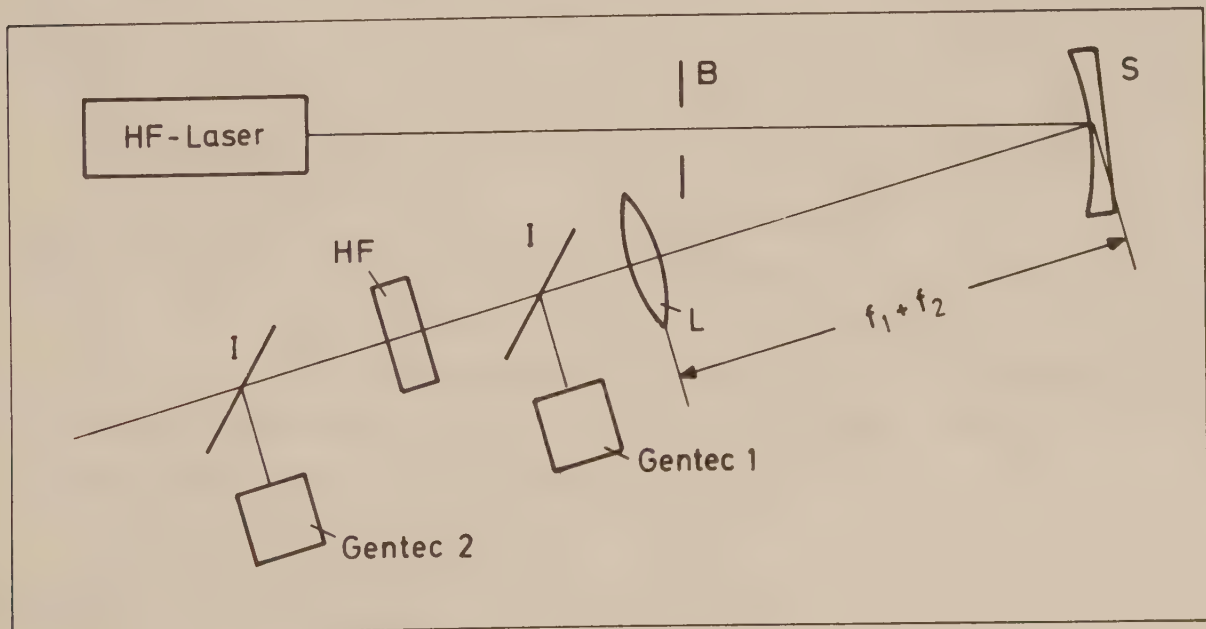


Abb. 23: Schema der zeitintegrierten Absorptionsmessung  
B verstellbare Blende, S Goldspiegel ( $f_1$ ), L Linse ( $f_2$ ),  
S + L einengendes Teleskop, I Infrasilplatten,  
HF HF-Absorptionszelle mit variabler Schichtdicke,  
Gentec 1,2 Energiemeßgeräte

## b) Ergebnisse

Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen sind in den Abb. 24 und 25 dargestellt. Von wichtiger Bedeutung für die Erklärung des beobachteten Absorptionsverhaltens ist die Änderung des Anregungsimpulses beim Durchlaufen einer bestimmten Absorptionsschicht. Eine solche wird im folgenden als optisch dick bezeichnet, wenn sich das Zeitverhalten, sowie die Linienzusammensetzung nach dieser Schicht stark ändert. Beim Durchlaufen der Gasschicht nimmt der Anteil der 1-0-Linien am Laserspektrum ab. Wenn die 1-0-Linien weitgehend wegabsorbiert sind, können die 2-1 und 3-2-Linien nicht mehr absorbiert werden. Dies wirkt sich in einer drastischen Abnahme der absorbierten Energiemenge  $\Delta E/\Delta s$  mit der Schichtdicke aus. Optisch dünn ist eine Gasschicht dann, wenn sich der Anregungsimpuls beim Durchlaufen dieser Schicht wenig ändert. Man kann in Abb. 24 und 25 eine Schicht in den Druck- und Intensitätsbereichen als optisch dünn ansehen, bei der sich die Größe  $\Delta E/\Delta s$  mit wachsender Schichtdicke wenig ändert.

Eine HF-Gasschicht von 1cm beispielsweise kann bei niederen Druckwerten ( $P \leq 30$  Torr) als optisch dünn angesehen werden, aber auch bei mittleren Druckwerten und hohen Intensitäten (z. B. 75 Torr HF,  $10 \text{ J/cm}^2$ ). Im optisch dünnen Bereich beobachtet man eine stetige Abnahme der Transmission mit dem Druck. Bei der Erhöhung des Drucks wirken sich 3 Faktoren aus:

- a) Die Zahl der absorbierenden Moleküle pro  $\text{cm}^3$  nimmt zu.
- b) Die Absorptionslinien werden verbreitert. Da die Laserlinien im Zentrum der Absorptionslinien liegen, führt dies zu einem verminderten Absorptionsquerschnitt.
- c) Die Zahl der Molekülstöße, durch die die Ausgangszustände für die optische Anregung neu bevölkert und die Endzustände entleert werden, ist proportional zum Druck. Dieser Punkt hat bei den hier verwendeten hohen Intensitäten besondere Bedeutung.

Insgesamt ergibt sich die beobachtete Zunahme der Absorption mit dem Druck.

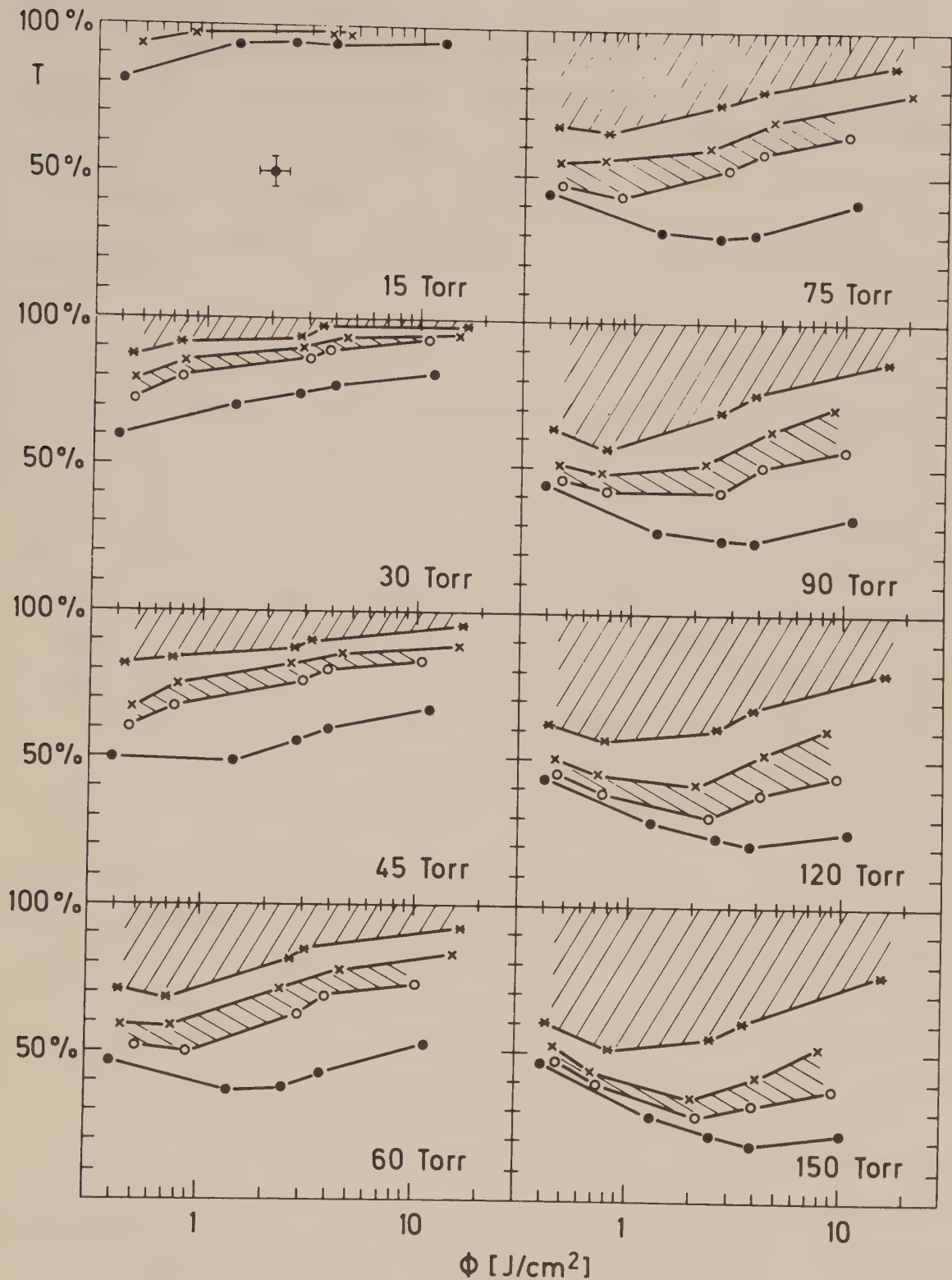


Abb. 24: Transmission von HF-Gas in Abhängigkeit von der eingestrahlten Energie  
 \* 4 mm, x 8 mm, o 12 mm, • 34 mm Schicht HF-Gas  
 ///// absorbierte Energie in den ersten 4 mm  
 \\\\\\\ absorbierte Energie zwischen dem 8. und 12. mm

Die Transmission nimmt im optisch dünnen Bereich mit der Intensität zu. Die absorbierenden Niveaus werden ausgebleicht. Die Energiemenge, die absorbiert werden kann, ist durch die Geschwindigkeit der Wiederbevölkerung der Ausgangsniveaus und die Entvölkerung der Endniveaus beschränkt. Auch die Intensitätsverbreiterung führt zu einer erhöhten Transmission. Ebenso spielen Teilchenverluste durch Dissoziation eine Rolle (vgl. Kap. 8c).

Bei einer Gasschicht von 34 mm und Druckwerten von  $P \geq 60$  Torr beobachtet man bei niederen Intensitäten eine Abnahme der Transmission mit der Intensität und bei hohen Intensitäten eine Zunahme. Die Zunahme bei hohen Intensitäten ist wie oben durch Ausbleichprozesse zu erklären. Bei niederen und mittleren Intensitäten ist nach der Schicht von 34 mm der 1-0-Anteil der Laserstrahlung weitgehend wegabsorbiert. Das Gas ist für die restliche Strahlung durchsichtig. Mit wachsender Intensität wird aufgrund der zunehmenden Bevölkerung des Schwingungsniveaus  $v = 1$  ein zunehmender Anteil der 2-1 und 3-2-Laserlinien absorbiert. Dies führt zu der beobachteten Abnahme der Transmission mit der Intensität.

Der Einfluß von Fremdgas (hier Argon) auf das Absorptionsvermögen ist in Abb. 25 dargestellt. Man beobachtet eine Zunahme der Transmission mit wachsendem Argondruck. Das Argon wirkt als Wärmebad und verlangsamt das Ansteigen der Rotationstemperatur (vgl. Kap. 8) während des Laserimpulses, d. h. die absorbierenden J-Zustände werden schwächer und zeitlich verzögert besetzt. Die Absorptionsfähigkeit des HF-Gases wird dadurch drastisch herabgesetzt.

Aus den Absorptionsmessungen kann man Aussagen darüber gewinnen, wieviele Photonen pro Molekül im Mittel absorbiert werden. Hierbei ist es sinnvoll, sich auf den optisch dünnen Fall zu beschränken. In Abb. 26 ist die in den ersten 4 mm absorbierte

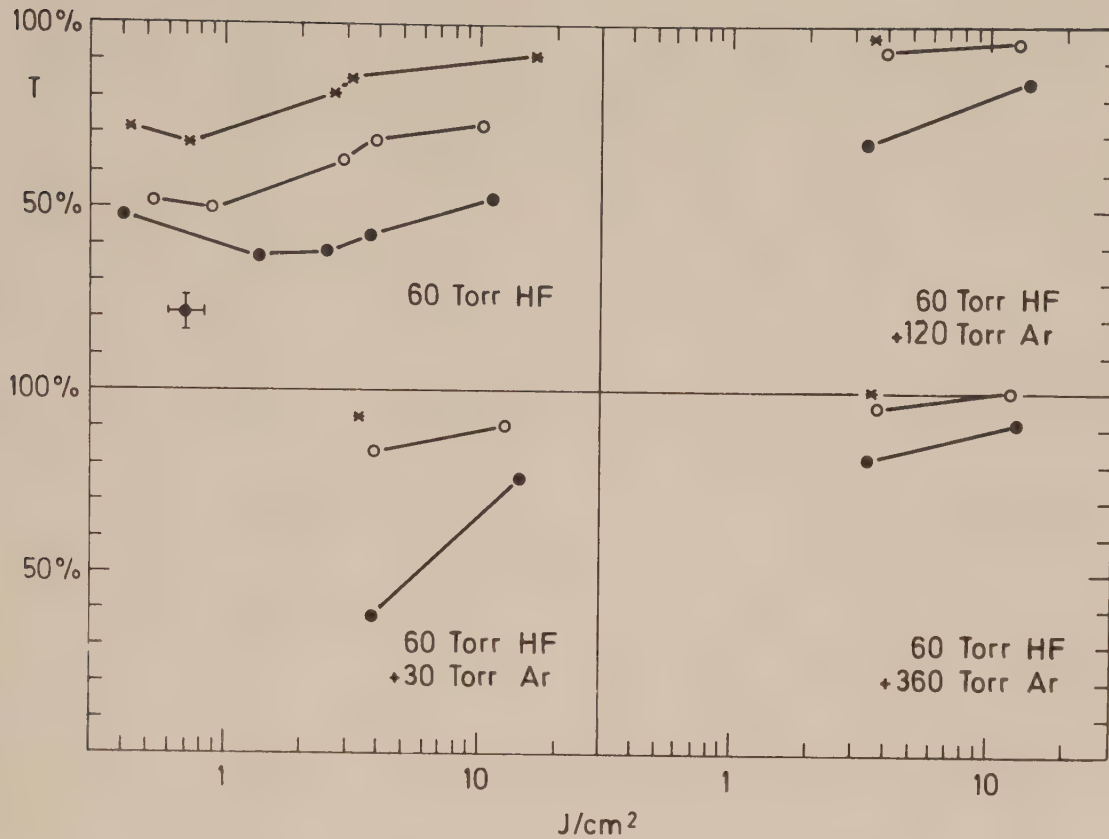


Abb. 25: Transmission eines Gasmisches von 60 Torr HF-Gas und Argon in Abhängigkeit von der eingestrahnten Energie  
\* 4 mm, o 12 mm, • 34 mm Schicht

Energie pro Molekül aufgetragen. Bei dieser Darstellung findet man eine Zunahme der absorbierten Energie mit der Intensität und dem Druck. Bei niederen Druckwerten ( $P = 15$  Torr) werden 1 - 4 Photonen/Molekül absorbiert. Bei hohen Druck- und hohen Intensitätswerten werden Absorptionswerte von über 20 Photonen/Molekül erreicht. Ein Vergleich mit Abb. 13 zeigt, daß bereits bei einer Absorption von 4 Photonen/Molekül ohne Dissoziation eine Temperatur von 6000 K erreicht wird. Bei Absorptionswerten

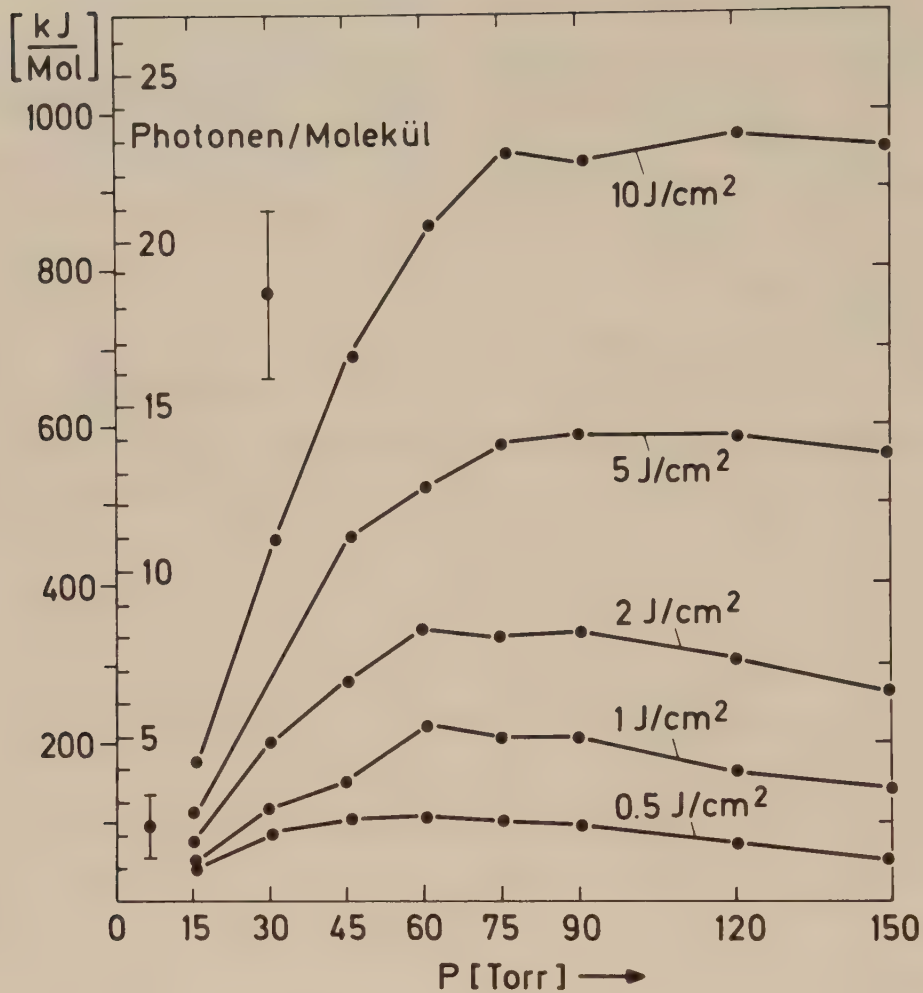


Abb. 26: Mittlere absorbierte Energie in einer 4 mm dicken HF-Gasschicht

von 20 und mehr Photonen/Molekül ist eine starke Dissoziation bereits während des Laserimpulses anzunehmen.

Bei niederen Intensitäten und hohen Druckwerten beobachtet man in Abb. 26 ein Absinken der absorbierten Energie (z. B. 150 Torr HF,  $0,5 \text{ J/cm}^2$ ). Dies ist darauf zurückzuführen, daß unter diesen Bedingungen die 4 mm Schicht nicht mehr als optisch dünn betrachtet werden darf.

Bei den Fluoreszenzmessungen, die in Kap. 7 und 8 besprochen werden, kann aus geometrischen Gründen nur eine HF-Gasschicht untersucht werden, die nicht direkt am Eintrittsfenster der Laserstrahlung liegt. In Abb. 27 ist die im Bereich 8 mm - 12 mm hinter dem Eintrittsfenster absorbierte Energiemenge gegen den Druck aufgetragen. Bei niedrigen Druckwerten (15 - 30 Torr) zeigt sich bei sämtlichen verwendeten Intensitäten eine genügende Eindringtiefe, um die Fluoreszenzmessung durchzuführen. Bei den höheren Druckwerten (60 - 75 Torr) reicht die Eindringtiefe

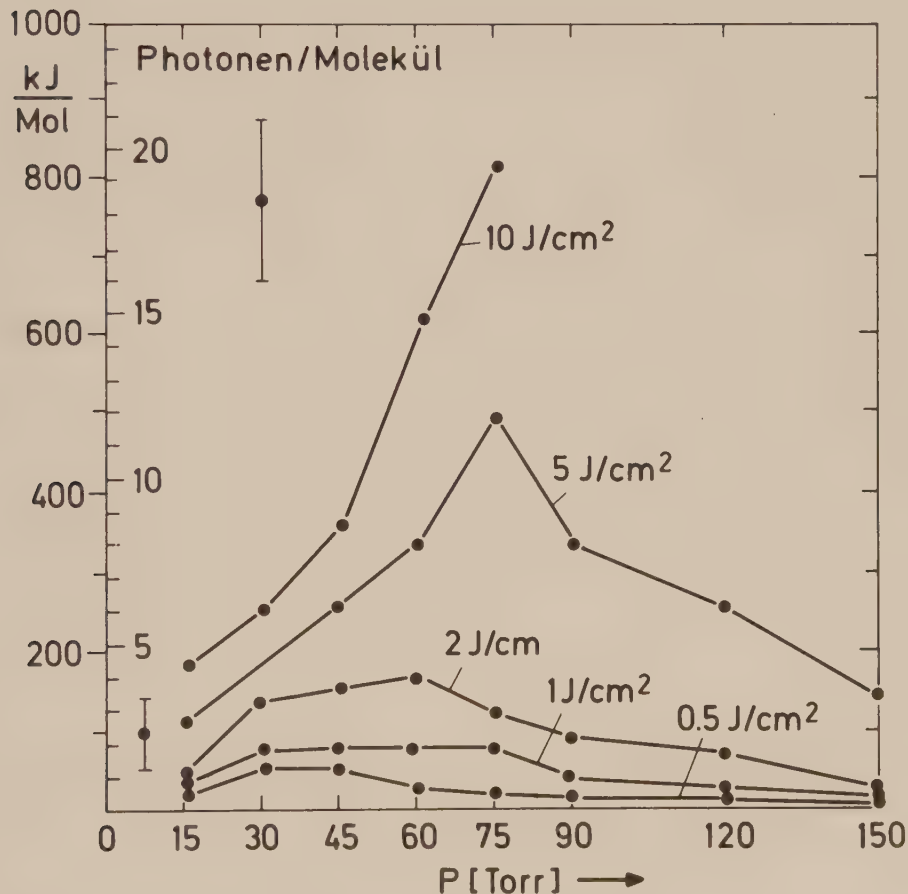


Abb. 27: Mittlere absorbierte Energie zwischen dem 8. und 12. mm hinter dem Eintrittsfenster

bei hohen Intensitäten aus. Die absorbierte Energiemenge ist z. B. bei 60 Torr und  $10 \text{ J/cm}^2$  in der Schicht 8-12 mm nicht sehr verschieden vom Wert in den ersten 4 mm. Im Bereich hoher Druckwerte und niederer Intensitäten dagegen spielt sich die wesentliche Absorption nur in den ersten 4 mm ab. Dieser Bereich ist für die Fluoreszenzmessung ungeeignet.

## 6. Untersuchung der Ausdehnung des Gases

Die Anregung des HF-Gases mit dem HF-Laser führt nach der Thermalisierung zu hohen Temperaturwerten (vgl. Kap. 8). Damit ist ein starker Druckunterschied zwischen gepumpten und nicht gepumpten Gasvolumen verbunden. Dieser wird nach einiger Zeit in Form einer radialen Stoßwelle ausgeglichen. Da die Fluoreszenzmessungen (vgl. Kap. 7) im Zeitbereich der ersten 2  $\mu\text{s}$  nach Beginn des Pumpimpulses durchgeführt wurden, ist es wünschenswert zu wissen, ob innerhalb dieser Zeit eine merkliche Ausdehnung des bestrahlten Gasvolumens stattfindet. In Abb. 28 ist eine Meßanordnung dargestellt, mit deren Hilfe man zeitliche Änderungen der Gasdichte feststellen kann. Der HF-Laserstrahl wird mit einem Teleskop eingeengt und durchläuft die HF-Zelle. Unter 90° wird mit einem HeNe-Laser durch das gepumpte Gasvolumen geleuchtet. Der Strahl des HeNe-Lasers wird anschließend auf die Blende  $B_3$  fokussiert. Als Blendenöffnung von  $B_3$  wurde ein Wert von etwa 0,2 mm gewählt. Der Fokusedurchmesser der  $\text{TEM}_{00}$ -Mode des HeNe-Laserstrahls hat bei  $f=30$  cm ungefähr denselben Wert. Die Blende  $B_3$  schneidet einen kleinen Teil des Laserlichtes ab. Eine Verdünnung des HF-Gases im angeregten Volumen führt zur Ausbildung einer thermischen Zerstreuungslinse. Der sich ergebende Strahlengang ist in Abb. 29 dargestellt. Die im HF-Gas entstehende thermische Linse läßt den Fokus nach hinten wandern. Die Blende schneidet dann vom Laserstrahl einen größeren Anteil ab.

Zur Abschätzung der Empfindlichkeit dieser Methode werden folgende Annahmen gemacht: Im gepumpten Volumen (Durchmesser 6 mm) entstehe z.B. eine Verdünnung des Gases von  $\Delta n_{\text{HF}} = 2,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $\hat{=} P = 50$  Torr bei 293 K). Der Brechungsindex von HF-Gas beträgt  $n_{\text{HF}}^0 = 1,00014$  (20°C, 760 Torr) /21/. Unter Verwendung der Formel für dünne Linsen kann man nun die Brennweite der thermischen Linse abschätzen. Man erhält  $f = 160$  m. Die ursprüngliche Größe des Fokus des HeNe-Lasers bei der Blende B ist durch die Beugung der  $\text{TEM}_{00}$ -Mode gegeben. Die Änderung der Intensität hinter der Blende B kann man mit Formel (35) abschätzen.

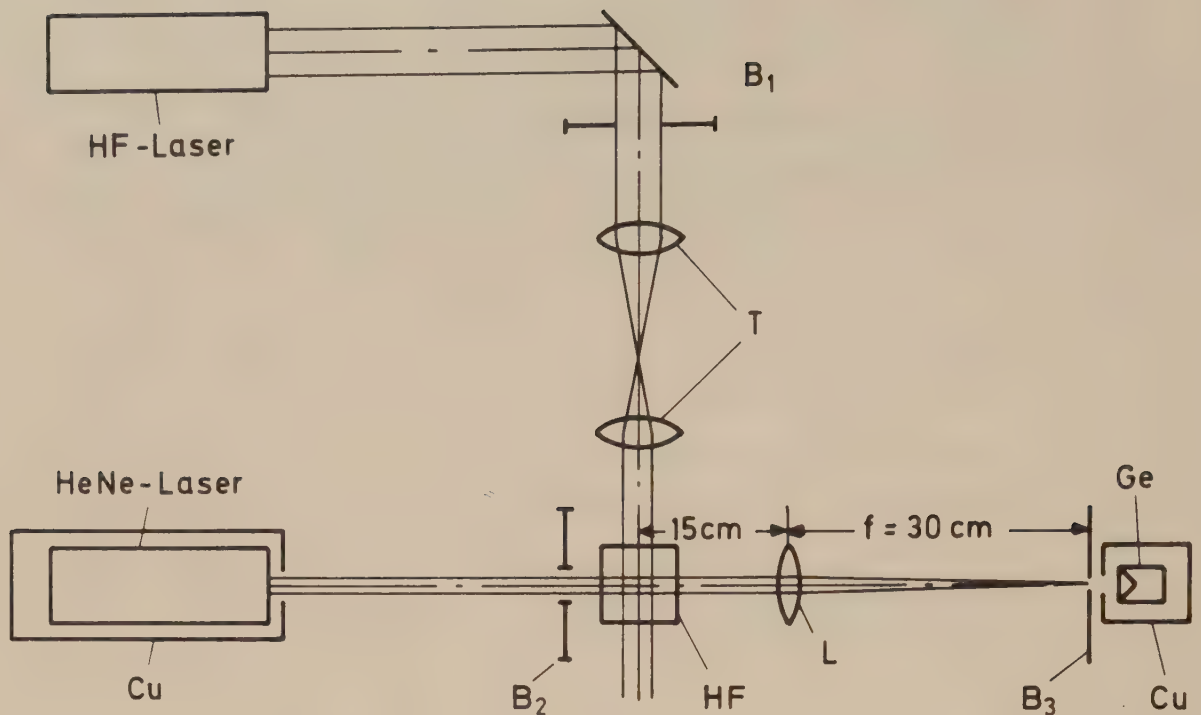


Abb. 28: Aufbau des Schlierenexperiments

T Teleskop zum Einengen des HF-Laserstrahls, HF HF-Gaszelle, Cu Kupferabschirmungen mit Verbindung zur Meßkabine, B<sub>1,2,3</sub> Blenden, L Linse ( $f = 30 \text{ cm}$ ), Ge Germaniumdiode

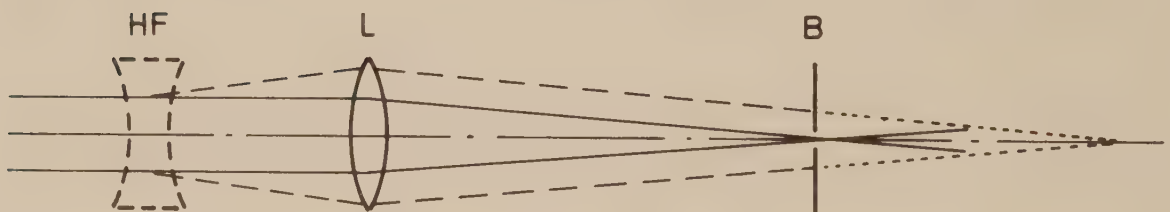


Abb. 29: Strahlverlauf des HeNe-Lasers

Durchgezogene Linien: ohne thermische Linse

Gestrichelte Linien: mit thermischer Linse nach der Laseranregung

$$\Delta I = I_0 \left( \frac{d_0^2}{f \lambda} \right)^2 \quad (35)$$

Dabei sind  $d_0$  der Durchmesser des HeNe-Lasers vor der HF-Gaszelle (hier  $d_0 = 3$  mm),  $f$  die Brennweite der thermischen Linse und  $\lambda$  die HeNe-Laserwellenlänge. Für die hier vorliegenden Werte erhält man  $\Delta I = 10^{-2} I_0$ . Es wurde bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt, daß die sich ausbildende thermische Linse genau genommen eine Zylinderlinse darstellt.

Der Nachweis wurde mit einer Ge-Diode (Rofin Modell 7460) durchgeführt (Anstiegszeit 20 ns, Abfallzeit 150 ns). Die Diode wurde als photovoltaischer Detektor betrieben. Als Verstärker wurde ein Operationsverstärker vom Typ "LF 356" verwendet. Der Dauerstrichlaser wird am Oszillographen mit einem Dauer-signal von 60-100 mV nachgewiesen. Das Rauschen des Vorverstärkers beträgt 1 mV. Damit ist man in der Lage, eine thermische Linse von der oben angenommenen Stärke gerade noch zu sehen.

Die gemessenen Signale sind in Abb. 30 dargestellt. Die Messung wurde bei verschiedenen Druckwerten und Intensitäten durchgeführt. Man erkennt die Ausbildung einer thermischen Linse bei 30 Torr HF nach etwa 25-30  $\mu$ s. Bei 75 Torr HF und 7,8 J/cm<sup>2</sup> ist das Schlierensignal bereits nach 20  $\mu$ s zu sehen. Beim Gasgemisch 60 Torr HF + 120 Torr Ar konnte bereits nach 4  $\mu$ s eine Ausdehnung des Gases festgestellt werden. Aus diesen Messungen kann man schließen, daß in den ersten beiden Mikrosekunden nach der Laseranregung bei keiner der verwendeten Meßbedingungen eine starke Änderung in der Gasdichte auftritt. Eine erhebliche Ausdehnung des angeregten Gasvolumens beobachtet man nach 20-30  $\mu$ s.

Eine charakteristische Größe zur Abschätzung von Zeitskalen für die Ausdehnung des Gases ist die Schallgeschwindigkeit  $c_s$  /22/.

$$c_s = \sqrt{\kappa \frac{P}{\rho}} \quad (36)$$

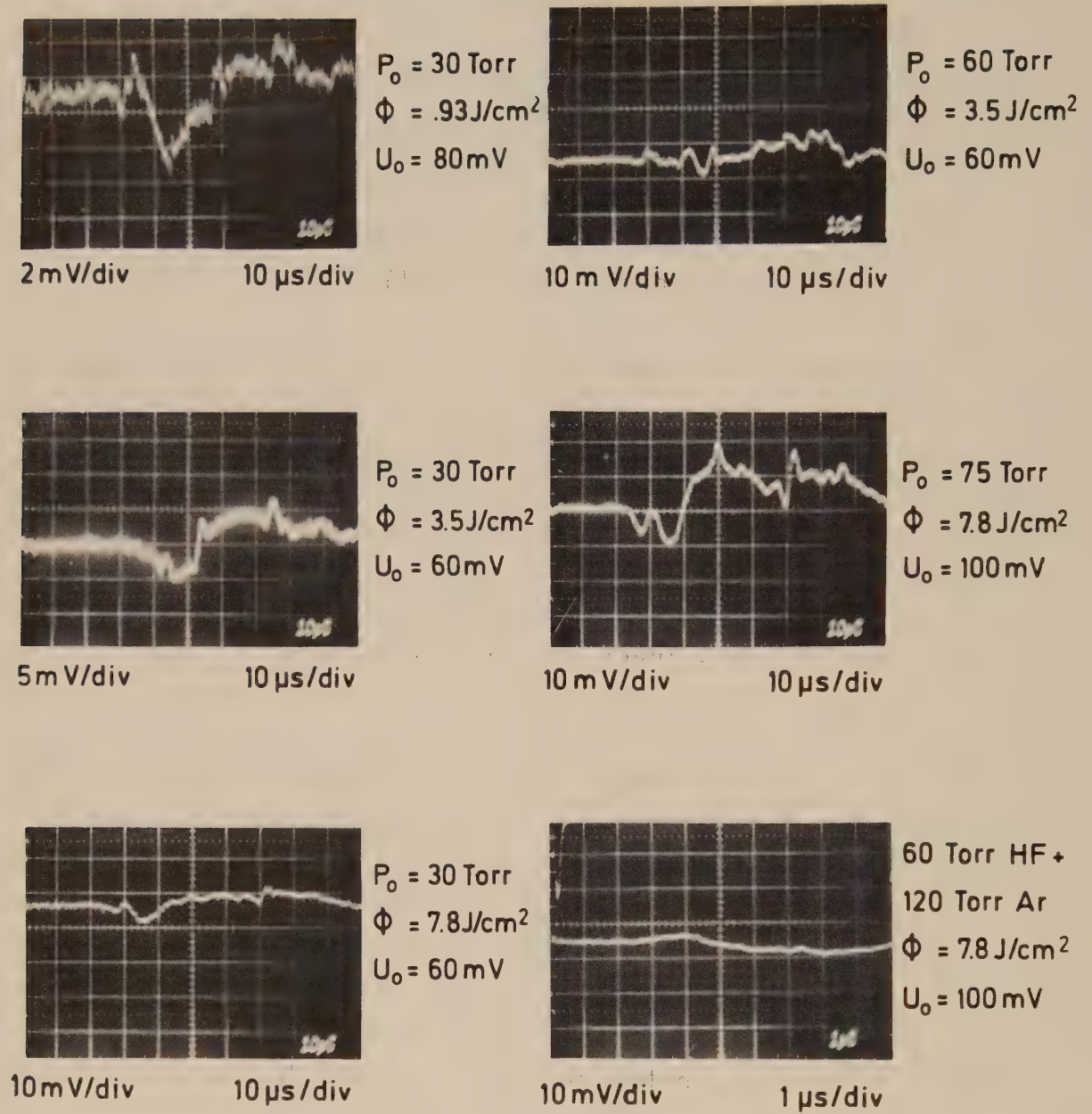


Abb. 30: Messung von Dichteschwankungen im HF-Gas nach der optischen Anregung  
 $U_0$  ist die Spannung des Dauerstrichlasers

Beispielsweise ergibt sich für  $n_0 = 3,28 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/cm}^3$  ( $\hat{=} P_0 = 60 \text{ Torr}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ) mit  $\kappa = 7/5$  eine Schallgeschwindigkeit von  $c_s = 0,4 \text{ mm/}\mu\text{s}$ . Bei derselben Dichte und  $T = 6000 \text{ K}$  erhält man mit  $\kappa = 9/7$   $c_s = 1,3 \text{ mm/}\mu\text{s}$ . Wenn man annimmt, daß sich die Störung etwa mit Schallgeschwindigkeit ausbreitet, so ist bereits nach wenigen  $\mu\text{s}$  zumindest am Rand des angeregten Volumens eine gewisse Änderung des Dichteprofiles zu erwarten. Solche Feinheiten sind mit der hier verwendeten Untersuchungsmethode nicht zu erkennen. Im folgenden wird davon ausgegangen, daß eine Dichteänderung während der Beobachtungszeit von  $2 \mu\text{s}$  keine wesentliche Rolle spielt.

## 7. Messung der Fluoreszenz

### a) Allgemeines

Um eine detaillierte Beschreibung für das vom Laser angeregte HF-Gas zu gewinnen, ist es wünschenswert, die zeitliche Entwicklung der Besetzung der verschiedenen Schwingungsrotationsniveaus zu messen. Die Messung der Fluoreszenz von Oberton-schwingungsübergängen ist eine Methode, diese Information zu erhalten. Zwar nehmen die Einsteinkoeffizienten mit wachsendem Obertonübergang  $\Delta v$  ab, doch wird dies ausgeglichen durch die wachsende Empfindlichkeit des Nachweissystems. Die Banden der  $\Delta v = 3,4$ -Übergänge können mit Photomultipliern registriert werden. Das Spektrum der Schwingungsrotationszustände des HF ist gut bekannt. Außerdem stehen detaillierte Informationen über die Einsteinkoeffizienten des HF zur Verfügung. Deshalb ist es möglich, gemessene zeitaufgelöste Spektren mit gerechneten Spektren zu vergleichen. Da die Fluoreszenzsignale recht schwach sind, muß mit niedriger spektraler Auflösung gearbeitet werden. Die einzelnen Rotationsniveaus werden dann nicht mehr aufgelöst. Zur Analyse der Spektren wird angenommen, daß die Besetzung von Rotationszuständen sich durch eine Rotationstemperatur beschreiben läßt. Diese Analyse liefert den zeitlichen Verlauf der Schwingungsbesetzung, der Rotationstemperatur und der Schwingungstemperatur (sofern die Schwingung thermalisiert ist). Aus der Abnahme der Gesamtfluoreszenz kann der zeitliche Verlauf der Dissoziation abgeschätzt werden.

### b) Das Fluoreszenzspektrum von HF

Die Born-Oppenheimer-Näherung ist die grundlegende Annahme, die bei der Lösung der Schrödingergleichung für Moleküle gemacht wird. Es wird angenommen, daß die Bewegung der Elektronen unabhängig von der Rotation und Vibration ist. Die Wellenfunktion wird zerlegt in /23/:

$$\psi(\eta, r, \theta, \phi) = U_{nj}(\eta) \psi(r) Y_j^M(\theta, \phi) \quad (37)$$

Dabei ist  $U_{n_j}(\eta)$  die Wellenfunktion für die Elektronen mit den Elektronenkoordinaten  $\eta$  im Zustand  $n_j$ .  $\psi(r)$  stellt die radiale Wellenfunktion der Kernbewegung dar.  $Y_J^M(\theta, \phi)$  sind die zugeordneten Legendrepolynome. Sie sind die Lösung des winkelabhängigen Teils der Schrödingergleichung. Die Rotationsquantenzahlen  $J$  und  $M$  beschreiben den Drehimpuls und seine Projektion auf eine raumfeste Achse. Der elektronische Anteil der Schrödingergleichung wird unter Annahme eines festen Kernabstands  $r$  berechnet. Der daraus sich ergebende Energieeigenwert ist deshalb eine Funktion von  $r$  und stellt für die anschließende Berechnung der Vibrationsenergien das Potential  $V(r)$  dar. Oft wird dieses Potential  $V(r)$  auch aus experimentellen Daten bestimmt. Die Schrödingergleichung für die Kernbewegung lautet dann:

$$\frac{d(r\psi)}{dr^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left( E - V(r) - \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 m r^2} \right) (r\psi) = 0 \quad (38)$$

Dabei sind  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $E$  der Energieeigenwert und  $m$  die reduzierte Masse des HF-Moleküls. Man kann die Gleichung (38) vereinfachen, indem man das Potential  $V(r)$  um den Gleichgewichtsabstand  $r_e$  entwickelt.

$$V(r) = V_0 + V_1 \frac{(r - r_e)^2}{2} \quad (39)$$

Wenn man auch noch den Term

$$\frac{J(J+1)}{r^2} \approx \frac{J(J+1)}{r_e^2} \quad (40)$$

setzt, so tritt keine Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation mehr auf. Die Schwingung ist dann harmonisch. Die Energieeigenwerte ergeben sich zu:

$$E_{v,J} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + B J(J+1) \quad (41)$$

Die Energieeigenwerte der Schwingung sind im harmonischen Oszillator äquidistant. Verzichtet man auf die eben genannten Näherungen, so hat man einen anharmonischen Oszillator vorliegen, bei dem sich Schwingung und Rotation gegenseitig beeinflussen. Eine störungstheoretische Lösung der Schrödingergleichung

gleichung (38) liefert folgenden Ausdruck für die Energieeigenwerte:

$$E_{v,J} = \sum_{l,j} Y_{lj} \left(v + \frac{1}{2}\right)^l J^j (J+1)^j \quad (42)$$

Die Entwicklungskoeffizienten werden als Dunhamkoeffizienten bezeichnet /24/. Sie werden aus spektroskopischen Daten bestimmt.  $Y_{10} = 4138,7 \text{ cm}^{-1}$  stellt beim HF die Schwingungsgrundfrequenz dar,  $Y_{01} = 20,55962 \text{ cm}^{-1}$  ist die Rotationskonstante. Die Größen  $Y_{lj}$  werden aus den Arbeiten von Proch, Wanner /25/ sowie von Di Leonardo, Douglas entnommen /12/. Wenn man die Summation über l ausführt und die Nullpunktenergie abzieht, so läßt sich (42) folgendermaßen umschreiben:

$$E'_{v,J} = A_v + B_v J(J+1) + D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + L_v [J(J+1)]^4 \quad (43)$$

Die im folgenden verwendeten Werte  $A_v - L_v$  sind in Tabelle 1 dargestellt.

| v | $A_v$      | $B_v$    | $D_v$                     | $H_v$                  | $L_v$                   |
|---|------------|----------|---------------------------|------------------------|-------------------------|
| 0 | 0,0        | 20,55962 | $-2,1172 \times 10^{-3}$  | $1,68 \times 10^{-7}$  | $-1,9 \times 10^{-11}$  |
| 1 | 3961,4183  | 19,78724 | $-2,0593 \times 10^{-3}$  | $1,615 \times 10^{-7}$ | $-1,9 \times 10^{-11}$  |
| 2 | 7750,8146  | 19,03281 | $-1,985 \times 10^{-3}$   | $1,55 \times 10^{-7}$  | $-1,9 \times 10^{-11}$  |
| 3 | 11372,8077 | 18,29955 | $-1,9403 \times 10^{-3}$  | $1,485 \times 10^{-7}$ | $-1,9 \times 10^{-11}$  |
| 4 | 14831,6227 | 17,58297 | $-1,9087 \times 10^{-3}$  | $1,42 \times 10^{-7}$  | $-1,9 \times 10^{-11}$  |
| 5 | 18130,9661 | 16,87928 | $-1,8641 \times 10^{-3}$  | $1,3 \times 10^{-7}$   | $-1,9 \times 10^{-11}$  |
| 6 | 21273,691  | 16,19134 | $-1,83815 \times 10^{-3}$ | $1,2 \times 10^{-7}$   | $-1,9 \times 10^{-11}$  |
| 7 | 24262,19   | 15,50339 | $-1,7966 \times 10^{-3}$  | $1,161 \times 10^{-7}$ | $-1,76 \times 10^{-11}$ |
| 8 | 27097,874  | 14,8266  | $-1,7764 \times 10^{-3}$  | $1,136 \times 10^{-7}$ | $-2,44 \times 10^{-11}$ |

Tab. 1: Spektroskopische Konstanten von HF

Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Schwingungsniveaus in ein anderes ist gegeben durch die Einsteinkoeffizienten. Für das HF lassen sich diese folgendermaßen schreiben.

$$A(v', J' \rightarrow v, J) = \frac{64 \pi^4 v^3 |m|}{3 h (2J' + 1)} |\langle v' J' | \mu(r) | v J \rangle|^2 \quad [s^{-1}]$$

$$B(v', J' \rightarrow v, J) = \frac{32 \pi^4 |m|}{3 h^2 C (2J' + 1)} |\langle v' J' | \mu(r) | v J \rangle|^2 \left[ \frac{cm^2}{erg \ s} \right]$$

$$B(v', J' \leftarrow v, J) = \frac{2J' + 1}{2J + 1} B(v', J' \rightarrow v, J) \quad (44)$$

$$\text{mit } m = \begin{cases} J + 1 & \text{beim R-Zweig} \\ -J & \text{beim P-Zweig} \end{cases}$$

Es gilt die Auswahlregel  $J = J' \pm 1$ .

$\mu(r)$  stellt das elektrische Dipolmoment dar. Es ist beim HF in Richtung der Molekülachse gerichtet. Die Größe  $\mu(r)$  ist wie das Potential  $V(r)$  eine Funktion des Kernabstands.  $\mu(r)$  kann aus den elektronischen Wellenfunktionen bei festgehaltenem Kernabstand bestimmt werden.  $\langle v' J' | \mu(r) | v J \rangle$  wird als das Übergangsmatrixelement für die elektrische Dipolstrahlung bezeichnet.  $\mu(r)$  kann wie  $V(r)$  um den Gleichgewichtsabstand  $r_e$  entwickelt werden.

$$\mu(r) = \mu_0 + \mu_1 (r - r_e) \quad (45)$$

Bei Verwendung der Näherungen 39, 40 und 45 liegt ein harmonischer Oszillator vor. Die Wellenfunktionen  $|v\rangle$  sind durch die Hermitepolynome gegeben. Bei der Berechnung der Matrixelemente zeigt sich die Auswahlregel  $v' = v \pm 1$ . Berücksichtigt man jedoch die weggelassenen Terme, insbesondere die Anharmonizität des HF, so erhält man auch für  $v' \neq v \pm 1$  von Null verschiedene Matrixelemente. Die Matrixelemente der Obertonübergänge werden jedoch mit wachsendem  $\Delta v$  immer kleiner.

Sileo und Cool /4/ haben Fluoreszenzmessungen an HF durchgeführt und Einsteinkoeffizienten ermittelt. Die Einsteinkoeffizienten  $A(v', J' = 0 \rightarrow v, J = 1)$  für den Übergang P1 aus dem rotationslosen Zustand sind in Tabelle 2 dargestellt.

Das Matrixelement  $\langle v'J' | \mu(r) | vJ \rangle$  hängt aufgrund der Kopplung von Vibration und Rotation schwach von der Rotationsquantenzahl  $J$  ab. Man beschreibt diese Abhängigkeit mit der Funktion  $F(m)$ .

$$|\langle v'J' | \mu(r) | vJ \rangle|^2 = |\langle v', J'=0 | \mu(r) | v, J=1 \rangle|^2 \cdot F(m) \quad (46)$$

Die Funktion  $F(m)$  kann experimentell bestimmt bzw. theoretisch berechnet werden. Die Einsteinkoeffizienten für die Rotationsvibrationsübergänge lassen sich nun folgendermaßen schreiben:

$$A(v', J' \rightarrow v, J) = A(v', 0 \rightarrow v, 1) \frac{v_1^3 |m|}{v_0^3 (2J'+1)} \cdot F(m) \quad (47)$$

Dabei sind  $v_1$  und  $v_0$  die Frequenzen für die Übergänge  $(v', J' \rightarrow v, J)$  bzw.  $(v', J=0 \rightarrow v, J=1)$ .

Für die Funktion  $F(m)$  liegen theoretische Rechnungen und experimentelle Daten von Meredith vor /23,26/. Nach /23/ ergeben sich für die 2-0 und 3-0-Übergänge folgende Ausdrücke

$$\begin{aligned} (2-0) \quad F(m) &= 1 - 0,025 \cdot m + 0,000315 \cdot m^2 \\ (3-0) \quad F(m) &= 1 - 0,0162 \cdot m + 0,00025 \cdot m^2 \end{aligned} \quad (48)$$

Für alle übrigen Übergänge wurde das folgende Verhalten angenommen /23/:

$$F(m) = 1 - 0,025 \cdot m \quad (49)$$

Der Photonenfluß  $\Phi$  [Photonen/s] aus dem angeregten Volumen  $V$  heraus ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \Phi_{v',J';v,J} &= A(v', J' \rightarrow v, J) \cdot V \cdot n_{v',J'} = \\ &= A(v', J' \rightarrow v, J) \cdot V \cdot n_{v'} \frac{(2J'+1) \exp\left(-\frac{E(v',J')-E(v',0)}{kT}\right)}{\sum_{J''=0}^{\infty} (2J''+1) \exp\left(-\frac{E(v',J'')-E(v',0)}{kT}\right)} \end{aligned} \quad (50)$$

| $V' \backslash V$ | 0            | 1            | 2            | 3            | 4           | 5           | 6           |             |             |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1                 | 1.892<br>(2) |              |              |              |             |             |             |             |             |
| 2                 | 2.36<br>(1)  | 3.24<br>(2)  |              |              |             |             |             |             |             |
| 3                 | 1.61<br>(0)  | 6.62<br>(1)  | 4.10<br>(2)  |              |             |             |             |             |             |
| 4                 | 1.33<br>(-1) | 6.10<br>(0)  | 1.24<br>(2)  | 4.53<br>(2)  |             |             |             |             |             |
| 5                 | 1.24<br>(-2) | 6.63<br>(-1) | 1.44<br>(1)  | 1.93<br>(2)  | 4.60<br>(2) |             |             |             |             |
| 6                 | 1.44<br>(-3) | 7.85<br>(-2) | 1.95<br>(0)  | 2.70<br>(1)  | 2.71<br>(2) | 4.36<br>(2) |             |             |             |
| 7                 |              | 1.05<br>(-2) | 2.78<br>(-1) | 4.41<br>(0)  | 4.39<br>(1) | 3.54<br>(2) | 3.86<br>(2) |             |             |
| 8                 |              |              | 4.38<br>(-2) | 7.40<br>(-1) | 8.47<br>(0) | 6.48<br>(1) | 4.43<br>(2) | 3.17<br>(2) |             |
| 9                 |              |              |              | 1.31<br>(-1) | 1.65<br>(0) | 1.46<br>(1) | 8.91<br>(1) | 5.36<br>(2) | 2.36<br>(2) |

Tabelle 2: Einsteinkoeffizienten  $A(v', J'=0 \rightarrow v, J=1)$  für HF in  $s^{-1}$  nach /4/

### c) Beschreibung des Nachweissystems

Zur Messung der HF-Fluoreszenz wurde ein Monochromator der Fa. McPherson (Modell 218,  $f = 30$  cm) verwendet. Er ist vom Czerny-Turner-Typ (Abb. 31). Die Dispersion ist bei diesem Typ gegeben durch /27/:

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{d}{f} \cos \alpha \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2d \cos \alpha}\right)^2} \quad (51)$$

Dabei sind  $\lambda$  die Wellenlänge,  $x$  der Ort am Spalt,  $f$  die Brennweite des Monochromators,  $\alpha$  der Winkel aus Abb. 31 und  $d$  der Abstand zweier Gitterstriche. Beim verwendeten Monochromator waren  $f = 30$  cm,  $\cos \alpha = 0,971$  und  $d = 1/600$  mm bzw.  $1/1200$  mm. Da die Einsteinkoeffizienten für die Obertonschwingungsübergänge klein sind, ist es erforderlich, die Spalte weit aufzumachen. Deshalb tragen bei einer festen Monochromatoreinstellung mehrere Rotationslinien zum Gesamtsignal bei. Der aus dem

Monochromator austretende Photonenfluß ist gegeben durch

$$\Phi_t(\lambda, I) = \text{const.} \sum_k \left( 1 - \frac{|\lambda - \lambda_k|}{\frac{d\lambda}{dx} \cdot S} \right) \Phi_k(\lambda_k, I) \quad (52)$$

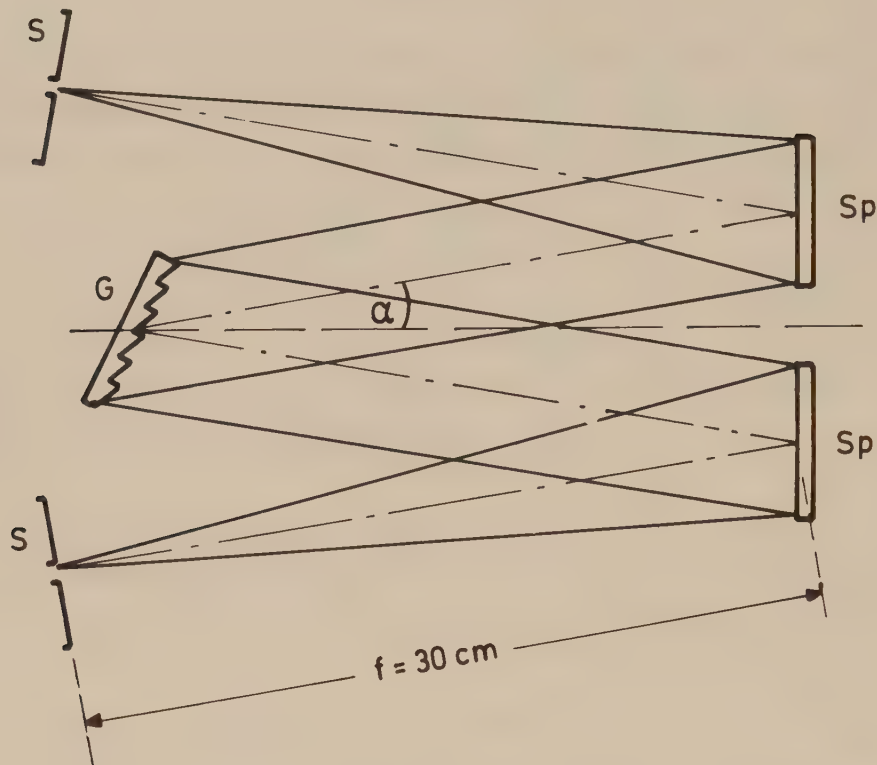


Abb. 31: Schema eines Czerny-Turner-Monochromators  
S Spalte, Sp gekrümmte Spiegel mit Brennweite f  
G Gitter

$\lambda$  ist die eingestellte Wellenlänge,  $\lambda_k$  sind die Wellenlängen der Fluoreszenzlinien k, die den Monochromator passieren. Summiert wird über alle Linien k mit der Eigenschaft

$$|\lambda_k - \lambda| \leq \frac{d\lambda}{dx} \cdot S \quad (53)$$

S ist die Breite von Eintritts- und Austrittsspalt. Die Intensität  $\Phi_k$  der Linien k ist durch (50) gegeben.  $\Phi_t(\lambda, I)$  stellt das Photonenflußspektrum dar.

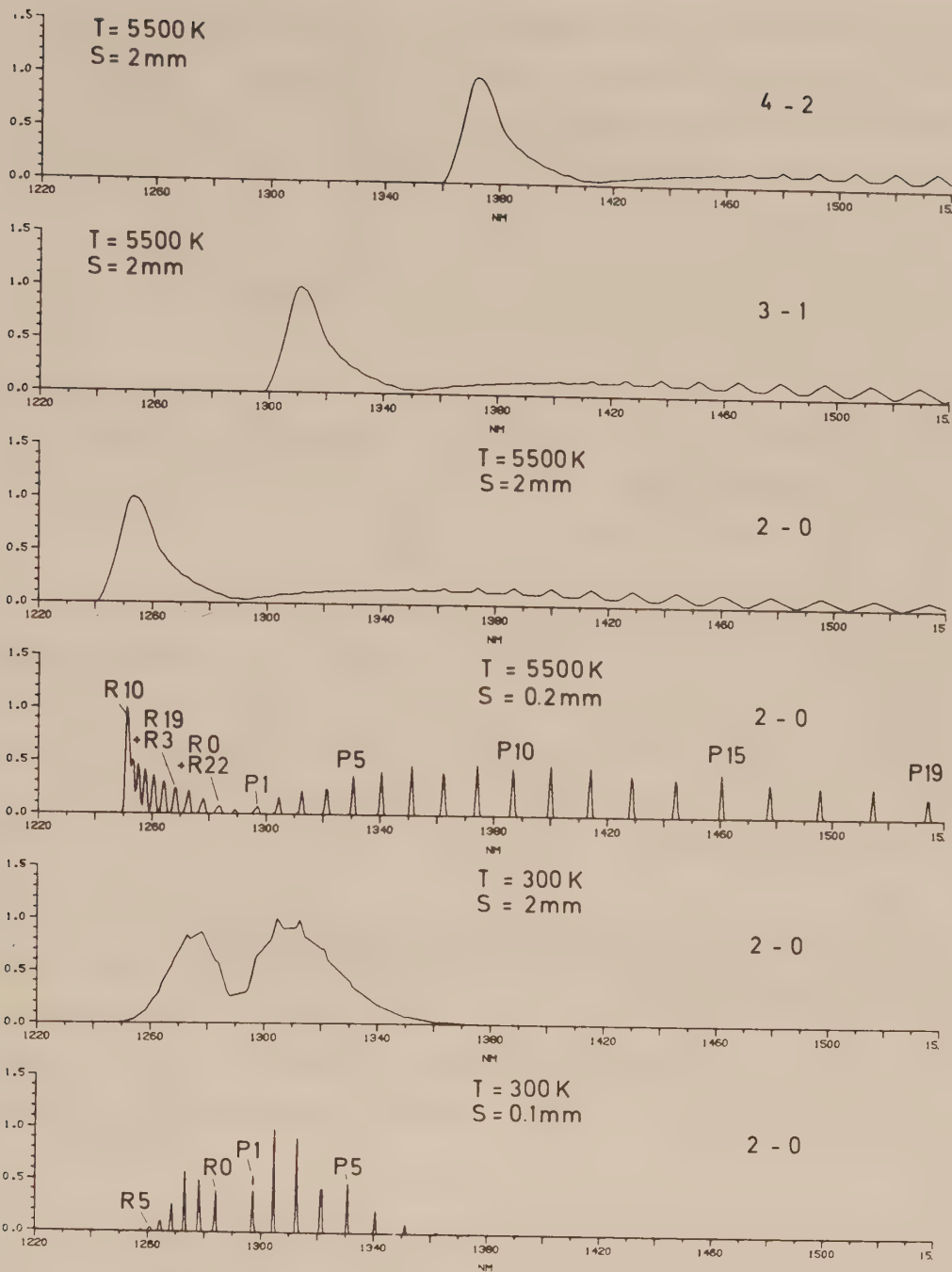


Abb. 32 : Computersimulation der  $\Delta v=2$ -Banden des HF-Fluoreszenzspektrums  
 $S$  Breite von Ein- und Austrittsspalt  
 angenommene Gitterstrichzahl: 600/mm

$\Phi_t(\lambda, T)$  hat die Einheit [Photonen/s] , ist aber nur bis auf eine Konstante bestimmt. Mit Hilfe der Beziehungen (47)-(53) läßt sich das HF-Fluoreszenzspektrum am Computer simulieren. In Abb. 32 sind einige simulierte Spektren der  $\Delta v=2$ -Übergänge dargestellt. Die Spektren wurden jeweils auf 1 normiert. Die Schwingungsbanden 2-0, 3-1 und 4-2 sind getrennt dargestellt. Bei gemessenen Spektren überlagern sich diese Banden mit der Gewichtung  $A_{VV} N_V$ . Während bei 0,1 mm Spalt die Rotationslinien noch sauber getrennt liegen, kann man diese bei 2 mm Spalt nicht mehr einzeln auflösen. Ein Vergleich von Spektren mit 2 mm Spalt zeigt bei Rotationstemperaturen von 300 K bzw. 5500 K deutliche Unterschiede in der einhüllenden Kurvenform.

Der Spektralbereich, in dem die HF-Obertonbanden liegen, ist in Abb. 33 dargestellt. Die Striche symbolisieren Schwingungsbanden, wie sie in Abb. 32 dargestellt sind. Im Bereich der 1-0-Übergänge bei 2,8  $\mu\text{m}$  stand als empfindlicher Detektor nur der InSb-Detektor zur Verfügung. Da dieser jedoch eine Zeitauflösung von nur 1  $\mu\text{s}$  hat, und da außerdem im Bereich der  $\Delta v=1$ -Übergänge heftige Selbstabsorption auftritt, wurde auf detaillierte Messungen hier verzichtet. Für die  $\Delta v=2$ -Übergänge bei 1,3  $\mu\text{m}$  konnte eine Germanium-Avalanche-Diode verwendet werden (Optitron Typ GA-1). Diese ist empfindlich im Bereich 0,3-1,7  $\mu\text{m}$ . Die Anstiegszeit der Diode beträgt 0,5 ns. An die Diode werden über 100 k $\Omega$  in Sperrichtung 40 V angelegt. Sie wird so bei der Durchbruchsspannung betrieben.

Abb. 33: Schematische Darstellung des HF-Obertonspektrums  
oberes Ende des jeweiligen Sticks: Bandenkopf  
unteres Ende: Lage der P20-Linie  
einfach schraffierter Bereich: vermessene Spektralbereiche  
doppelt schraffierter Bereich: für die Analyse der Rotationstemperatur verwendeter Bereich

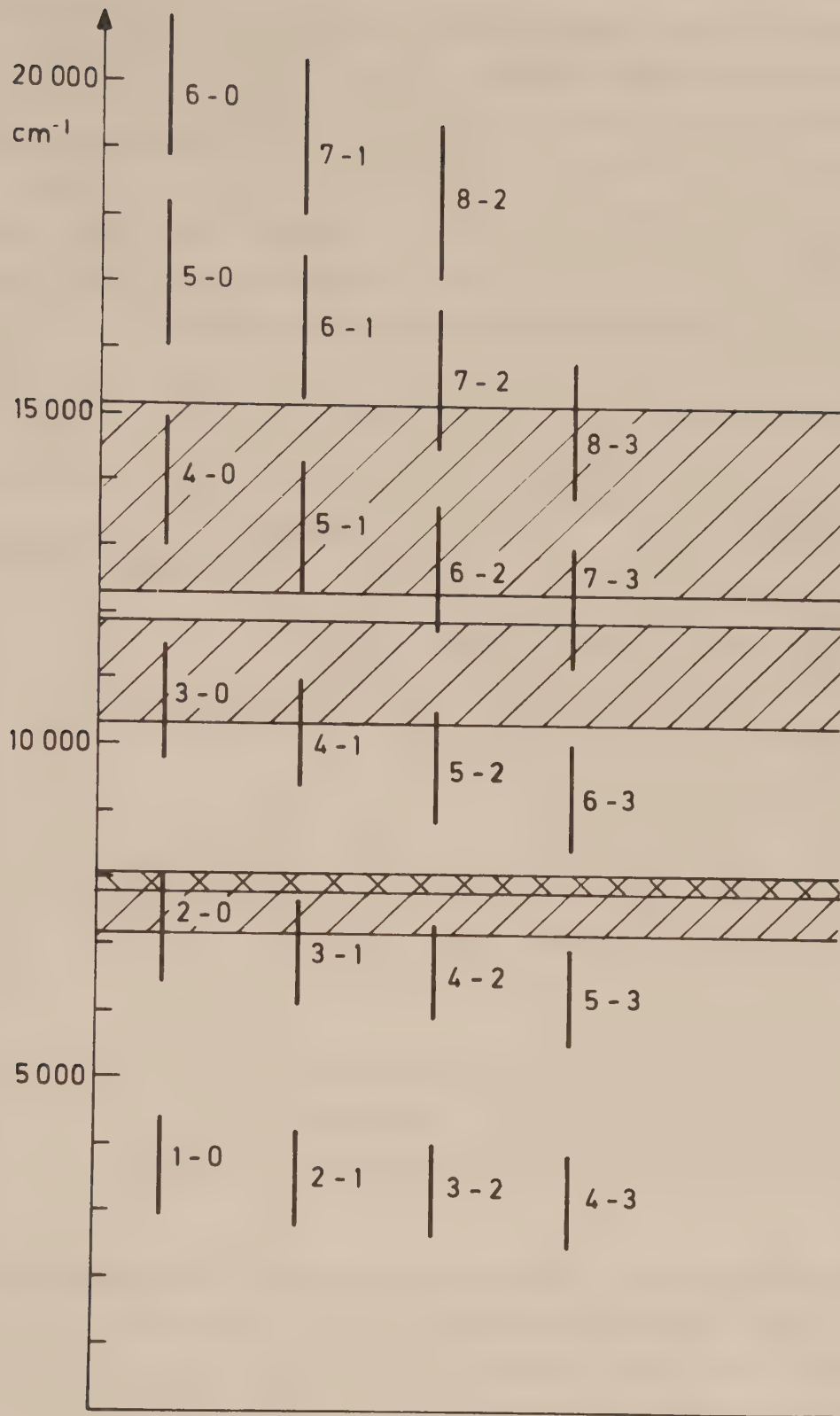
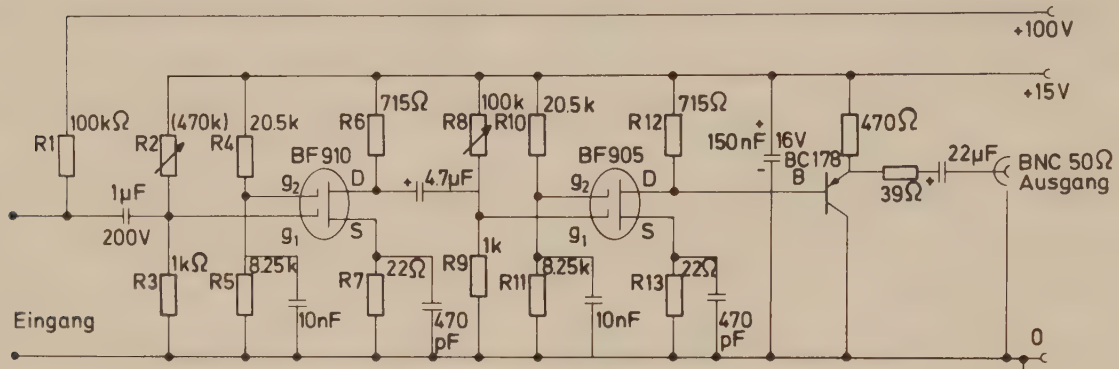


Abb. 33

Da die Diode nur eine empfindliche Fläche von  $10^{-3} \text{ cm}^2$  hat, wurde das aus dem Austrittsspalt (Höhe 4 mm, Breite 2 mm) austretende Licht mit einer Linse ( $f = 1 \text{ cm}$ ,  $D = 1 \text{ cm}$ ) auf die Detektorfläche fokussiert. Der Abstand Austrittsspalt-Linse betrug etwa 7 mm. Die Diodensignale wurden mit einem Vorverstärker, der in Zusammenarbeit mit Herrn Roß (IPP) entwickelt wurde, verstärkt. Der Vorverstärker stellt eine Kombination eines Impedanzwandlers mit einem Verstärker dar (Abb. 34).



|                                  |                               |                                    |
|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| $U_{DS}^{BF910} = 7,6 \text{ V}$ | $I_D^{BF910} = 10 \text{ mA}$ | } eingestellt mit $R_2$ bzw. $R_8$ |
| $U_{DS}^{BF905} = 7,6 \text{ V}$ | $I_D^{BF905} = 10 \text{ mA}$ |                                    |

Abb. 34: Impedanzwandler und Vorverstärker  
Verstärkung  $16 \text{ mV}/\mu\text{A}$ , Rauschen  $2 \text{ mV}$ ,  
Anstiegszeit  $20 \text{ ns}$ , Zeitkonstante  $100 \mu\text{s}$

Die Zeitkonstante der Schaltung hängt von der Eingangskapazität  $C$  ab, die durch die Leitungskapazität der Zuführungen und durch die Kapazität der Diode gegeben ist. Deshalb müssen die Zuführungen so kurz wie möglich gehalten werden. Der sich hier ergebende Wert liegt etwa bei  $C \approx 10 \text{ pF}$ . Mit dem Eingangswiderstand  $R_3 = 1 \text{ k}\Omega$  ergibt sich eine Zeitkonstante von  $\tau = R \cdot C \approx 10 \text{ ns}$  (Zeitkonstante für den Abfall auf  $1/e$  bzw. den Anstieg auf  $1-1/e$ ). Die zu verstärkende Spannung, die am ersten Feldeffekttransistor anliegt, ist gegeben durch  $U = R_3 \cdot I$ . Eine Erhöhung des Widerstands  $R_3$  bringt

eine Verbesserung des Signal- zu Rauschverhältnisses, da das Rauschen im wesentlichen vom ersten Feldeffekttransistor her-  
rührt. Zum anderen würde man mit einer weiteren Widerstands-  
erhöhung an Zeitauflösung verlieren.

Im Bereich der  $\Delta v=3$ -Übergänge bei 900 nm wurde ein Multiplier  
mit einer S1-Kathode verwendet (Typ RCA 7102, Zeitkonstante 10 ns).  
Die  $\Delta v=4$ -Übergänge bei 700 nm konnten mit einem Multiplier mit  
S20-Kathode gemessen werden (Typ EMI 9558 B, Zeitkonstante 20 ns).  
Die verwendeten Gitter und Kantenfilter sind in Tabelle 3 zusamme-  
gestellt. Die  $\Delta v=5$ -Übergänge konnten wegen der Überlagerung mit  
einem Untergrundsignal nicht registriert werden.

| Meßbereich<br>[nm] | Übergänge<br>$\Delta v =$ | Detektor               | Blaze des<br>Gitters | Gitter-<br>konstante<br>[Linien/mm] | verwendetes<br>Filter          | keine Trans-<br>mission des<br>Filters unter-<br>halb |
|--------------------|---------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1240-1400          | 2                         | Ge-Avalanche-<br>Diode | 1 $\mu\text{m}$      | 600                                 | entspiegelte<br>Siliziumplatte | 900 nm                                                |
| 844- 970           | 3                         | Multiplier<br>S1       | 1 $\mu\text{m}$      | 600                                 | Kantenfilter                   | 650 nm                                                |
| 660- 820           | 4                         | Multiplier<br>S20      | 0,5 $\mu\text{m}$    | 1200                                | Kantenfilter                   | 570 nm                                                |

Tabelle 3

Um ein Meßspektrum mit gerechneten Spektren nach Gleichung (52)  
vergleichen zu können, muß das Meßspektrum geeicht werden. Es  
ist durch zwei Faktoren verzerrt. Zum einen hat ein optisches  
Gitter keine Reflexion von 100%. Die Reflexion hängt vielmehr  
stark von der Wellenlänge und der Polarisierung ab /28/. Zum  
anderen ist auch die Detektorempfindlichkeit eine Funktion der  
Wellenlänge. Die Eichung mit Hilfe eines Schwarzkörperstrahlers  
ist im Anhang I beschrieben.

#### d) Durchführung der Messung

Der für die Fluoreszenzmessung verwendete Aufbau ist in Abb. 35 dargestellt.

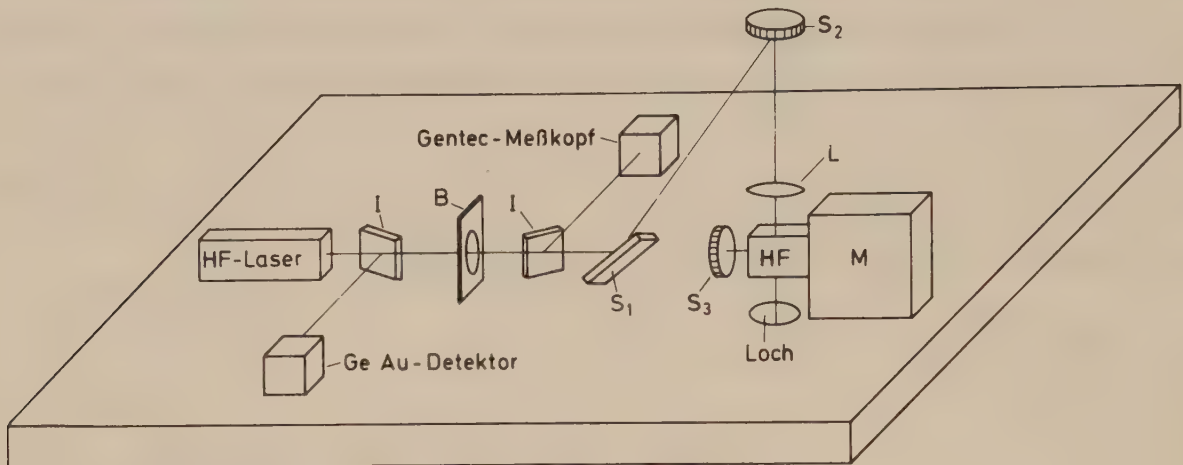


Abb. 35: Aufbau der Fluoreszenzmessung:  
 I Infrasilplatten, B Blende, S1 Goldspiegel (plan),  
 S2 Goldspiegel ( $f=50$  cm), L Infrasillinse, S3 Silber-  
 spiegel ( $f=5$  cm), HF HF-Gaszelle, M Monochromator +  
 Detektor

Ein GeAu-Detektor liefert das zeitliche Referenzsignal. Mit einem Gentec-Meßkopf wird die Energie des HF-Lasers kontrolliert. Der Laserstrahl wird mit dem Teleskop  $S_2$ -L eingeengt. Die Blende B wird von diesem Teleskop auf die HF-Zelle abgebildet. Sie wird so eingestellt, daß der Laserstrahl am Eintrittsfenster der HF-Zelle einen Durchmesser von 6 mm hat. Die Fenster der HF-Zelle bestehen aus Saphir bzw.  $\text{CaF}_2$ . Sie werden mit Halocarbonwachs bzw. mit Viton-O-Ringen gedichtet. Der Laser passiert die HF-Zelle parallel zum Eintrittsspalt des Monochromators. Damit erreicht man eine bessere Ausleuchtung des Monochromators. Der Strahlengang des Laserstrahls und des Fluoreszenzlichts sind in Abb. 36 im Maßstab 1:1 dargestellt. Der Spiegel  $S_3$  wurde nur bei den Messungen der  $\Delta v=4$ -Übergänge verwendet, da in den anderen Spektralbereichen ( $\Delta v=2,3$ ) aufgrund der langen Wege durch das HF-Gas Störungen durch Selbstabsorption befürchtet wurden. Die mit dieser Anordnung gesehene HF-Gasschicht liegt 4 mm - 14 mm hinter dem Eintrittsfenster

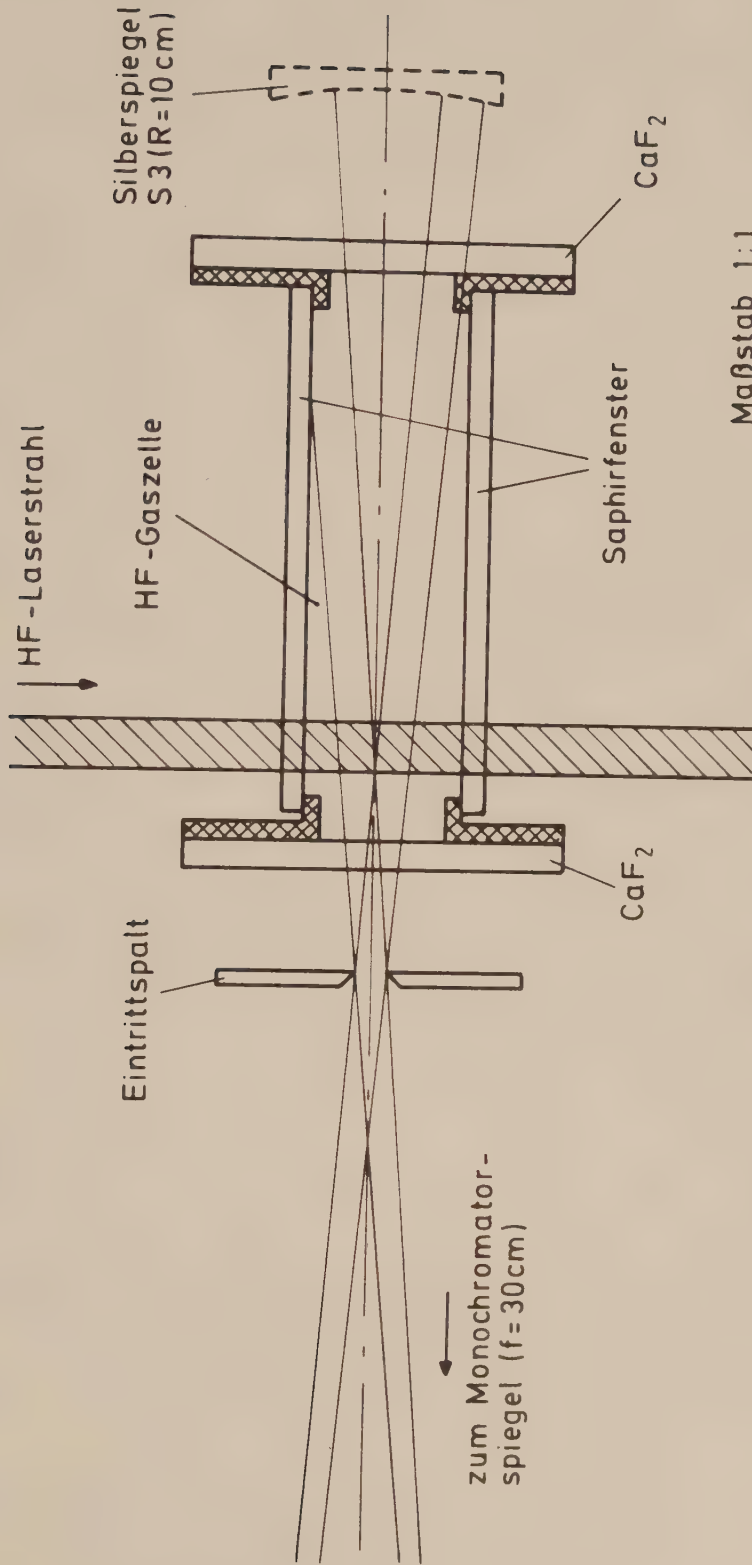


Abb. 36: Anordnung der HF-Zelle am Eintrittsspalt  
 $\text{CaF}_2$  Calciumfluoridfenster,  $S_3$  Silberspiegel, nur  
im Bereich der  $\Delta v=4$ -Übergänge verwendet

des Laserstrahls. Eine sinnvolle Analyse der Spektren ist nur möglich, wenn sich die absorbierte Energie  $\Delta E / \Delta S$  nicht stark über die untersuchte Schichtdicke ändert, d.h. die analysierte Schicht soll für den Laser optisch dünn sein. Die Absorptionsmessungen (Kap. 5) geben darüber Auskunft, unter welchen Druck- und Intensitätsbedingungen dies der Fall ist. Die untersuchten Meßbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Der Laser wurde mit einer Repetitionsrate von 1/Min. betrieben. Die eingestrahlte Energie  $\Phi$  konnte auf etwa 10% konstant gehalten werden. Die Meßsignale wurden in einer Meßkabine mit einem Zweistrahloszillographen registriert und auf Polaroidfotos aufgenommen. Nach jedem Laserschuß wurde die Wellenlängeneinstellung am Monochromator weitergedreht mit einer Schrittweite von 2 nm bei den  $\Delta v=2$ - und  $\Delta v=3$ -Übergängen und 1,2 nm bei den  $\Delta v=4$ -Übergängen. Die Signale wurden geglättet und digitalisiert. Aus dem zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzsignale wurden nun geeichte Spektren zu festen Zeiten nach Formel (69) (siehe Anhang I) berechnet. Laufzeiteffekte der Photomultiplier wurden berücksichtigt. Der absolute Photonenfluß in [Photonen/cm<sup>-1</sup>.ns] ergibt sich unter Verwendung von  $F = 4 \times 2 \text{ mm}^2$  für die Spaltfläche und  $\Theta = 0,028$  für den vom Monochromator erfaßten Raumwinkel. Die Spektren sind in den Abb. 37-39 dargestellt. Sie sind in den 3 Spektralbereichen jeweils auf 1 normiert. Der Normierungsfaktor X ist über dem jeweiligen Spektralbereich eingetragen. Die Genauigkeit der Normierungsfaktoren X zueinander beträgt etwa 30%. Innerhalb eines Teilspektrums ist die relative Genauigkeit wesentlich besser (5 bis 10%). Bei den  $\Delta v=4$ -Übergängen ist das absolute Signal wegen des zusätzlichen Spiegels um ungefähr einen Faktor 2 erhöht. Deutlich zu erkennen sind in den Spektren die Bandenköpfe der verschiedenen Schwingungsübergänge. Es konnten Signale der Schwingungsniveaus  $v = 2-7$  registriert werden. An den Normierungsfaktoren X sieht man, daß die Obertonfluoreszenz mit wachsendem  $\Delta v$  immer schwächer wird (vgl. Tabelle 2, Kap. 7). Dies wird aber durch eine wachsende Empfindlichkeit des Nachweises im Sichtbaren ausgeglichen, so daß man in allen 3 Spektralbereichen ähnliche Signal-zu-Rauschverhältnisse vorfindet.

| HF-Druck<br>[Torr] | Ar-Druck<br>[Torr] | eingestrahlte<br>Energie [J/cm <sup>2</sup> ] | absorbierte<br>Energie E<br>[Photonen/Molekül] |
|--------------------|--------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 30                 | -                  | 0,93                                          | 1,8                                            |
| 30                 | -                  | 1,96                                          | 3,3                                            |
| 30                 | -                  | 3,5                                           | 3,8                                            |
| 30                 | -                  | 7,8                                           | 5,4                                            |
| 60                 | -                  | 3,5                                           | 5,7                                            |
| 60                 | -                  | 7,8                                           | 11                                             |
| 75                 | -                  | 7,8                                           | 15                                             |
| 60                 | 120                | 3,5                                           | 1,1                                            |
| 60                 | 120                | 7,8                                           | 1,9                                            |

Tabelle 4: Meßbedingungen des Fluoreszenzexperiments  
E absorbierte Energie in Photonen/Molekül  
in der Schicht 8 mm-12 mm nach Kap. 5,  
relative Genauigkeit von E: 25%

Abb. 37-39: Geeichte Fluoreszenzspektren  
in den 3 Meßbereichen jeweils auf 1 normiert  
Normierungsfaktoren X [Photonen/ns cm<sup>-1</sup>] über  
dem jeweiligen Spektralbereich eingetragen

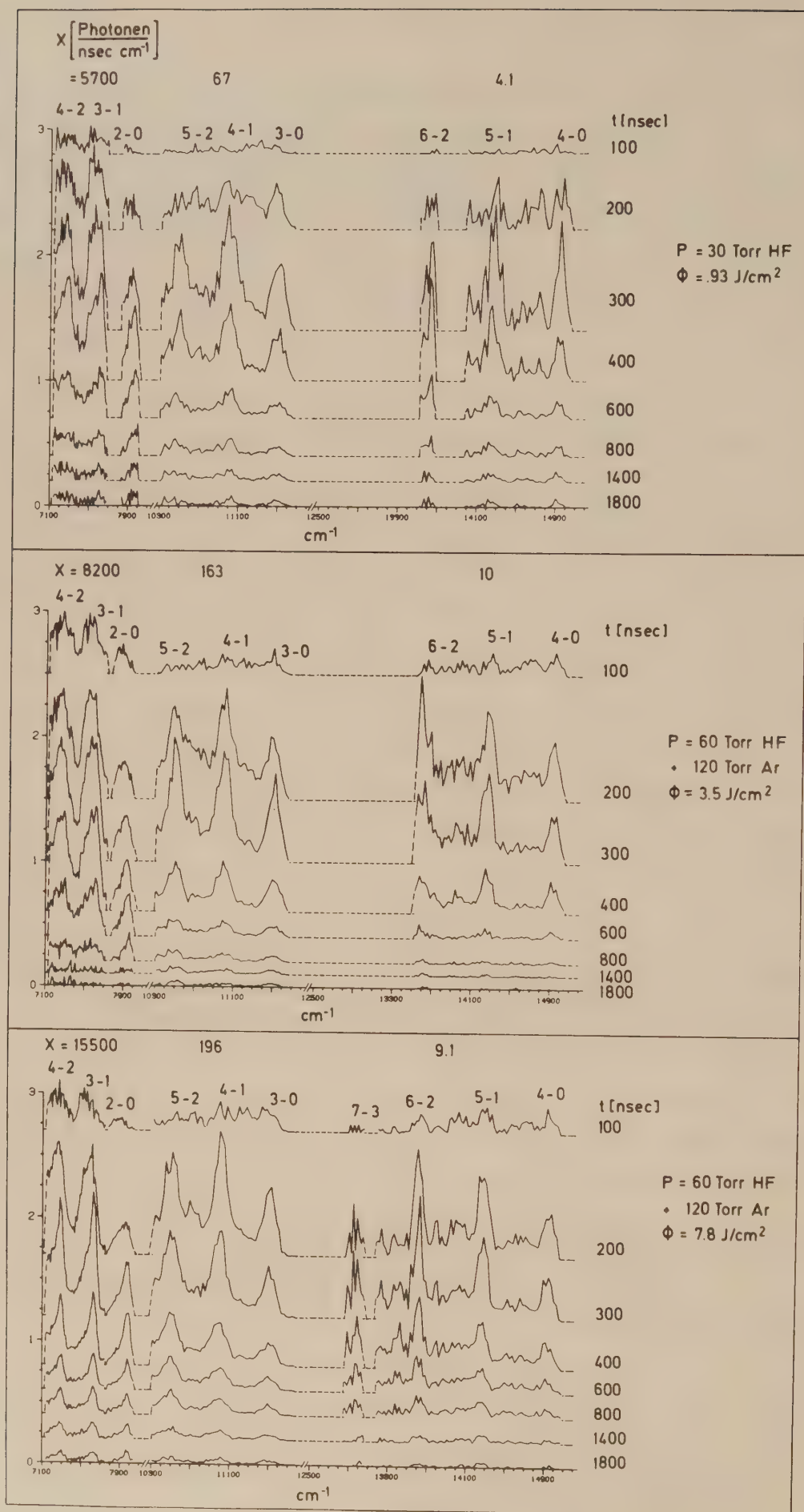


Abb. 37

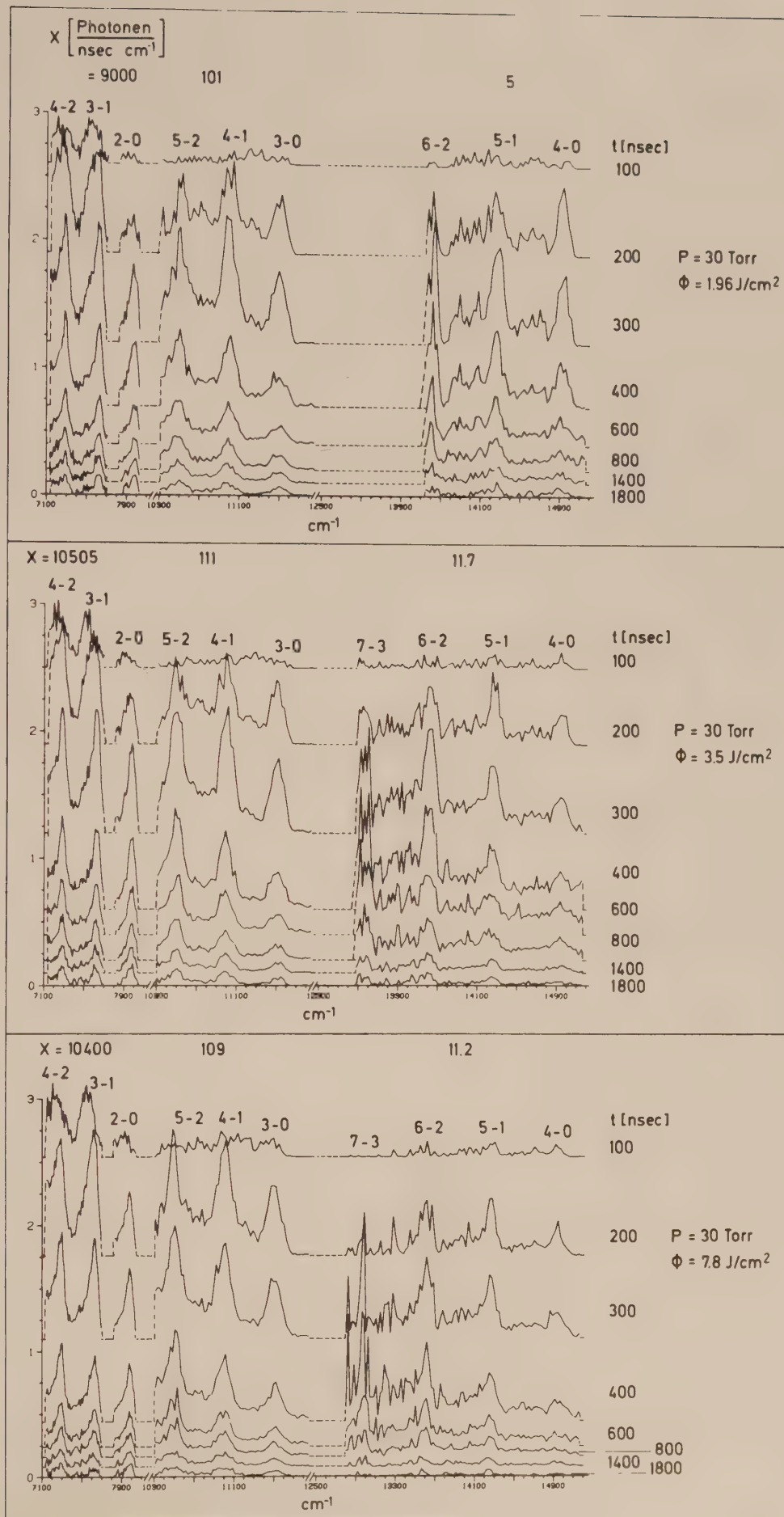


Abb. 38

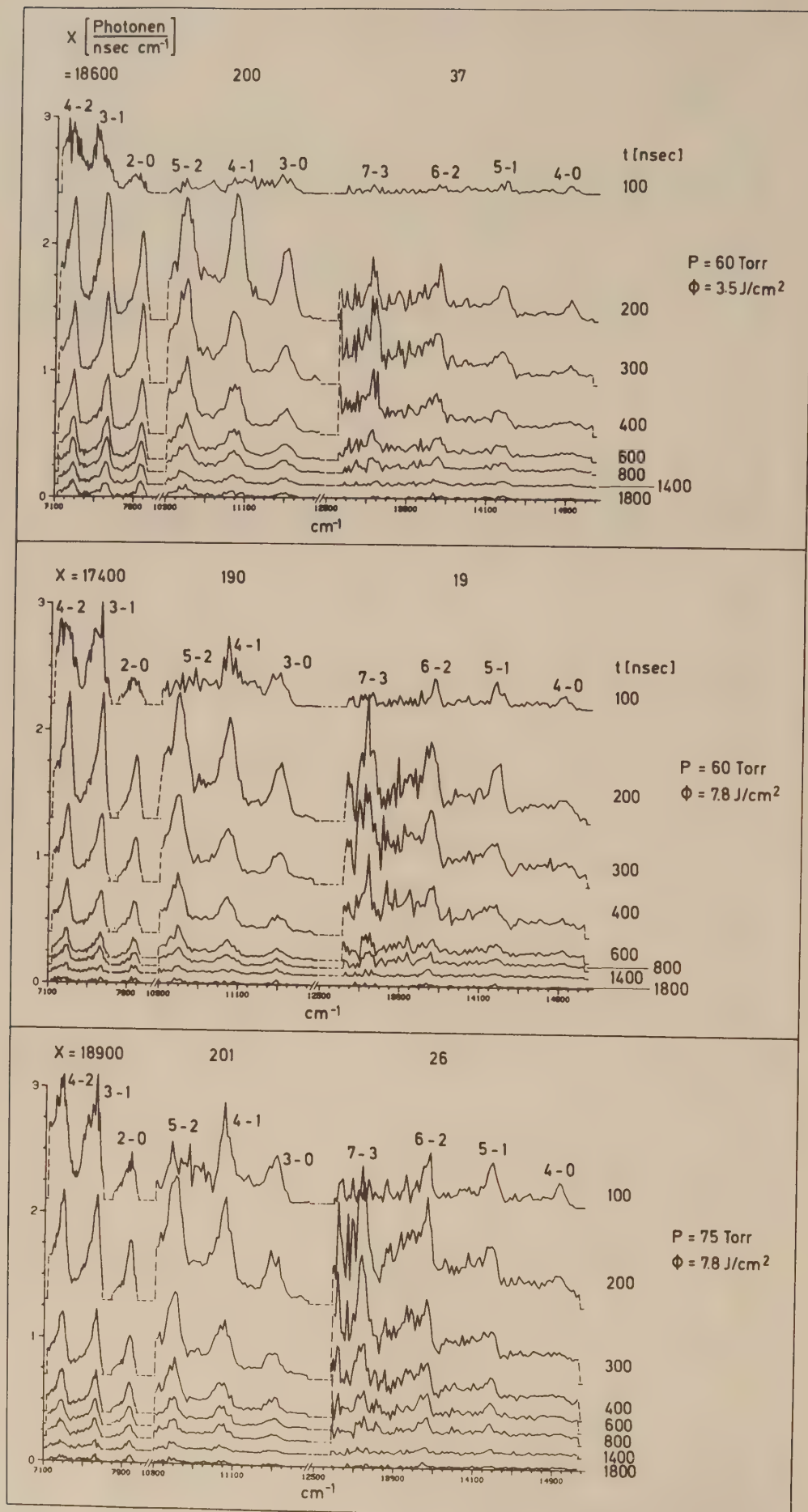


Abb. 39

Der Laser regt das Gas 450 ns lang an. Aus der Höhe der Bandenköpfe kann man Aussagen über die Besetzung der einzelnen Schwingungsniveaus zu verschiedenen Zeiten gewinnen. Die Form der Bandenköpfe ändert sich mit der Zeit. Besonders deutlich ist dies bei den  $\Delta v=2$ -Übergängen beim Vergleich der Spektren zur Zeit  $t = 100$  ns und  $t = 200$  ns zu sehen. Diese Formänderung deutet auf eine Änderung der Rotationstemperatur hin.

Im Bereich der 4-0-Bande bei 670 nm beobachtet man bei starker Anregung (z.B.  $P_0 = 75$  Torr,  $\Phi = 7,8$  J/cm<sup>2</sup>) neben den HF-Ober-tonbanden noch einen zusätzlichen Untergrund. Eine Messung des Spektralbereichs 540 nm-660 nm bei einer Auflösung von  $\delta\lambda \approx 6$  nm zeigte ein kontinuierliches Spektrum ohne Struktur. Die in diesem Bereich liegenden  $\Delta v=5$ -Schwingungsübergänge werden von diesem Untergrund völlig überlagert.

### 3. Analyse der Fluoreszenzspektren

#### a) Bestimmung der Rotationstemperatur

Der erste Schritt bei der Analyse des Fluoreszenzspektrums ist die Bestimmung der Rotationsverteilung. Hierfür ist am besten eine Schwingungsbande geeignet, die nicht von anderen Banden überlagert wird. Der Bandenkopf der 2-0-Übergänge im Bereich 1,24-1,28  $\mu\text{m}$  erfüllt diese Bedingung. Da die Spektren eine niedrige Auflösung haben, müssen über die Rotationsverteilung Annahmen gemacht werden. Die Rotationsrelaxation ist sehr schnell. Nach Abb. 3, Kap. 2b ergeben sich für die RR,T-Relaxation von HF folgende Zeitkonstanten:

$$\tau = 1\text{-}6 \text{ ns bei } P_0 = 30 \text{ Torr } T = 300 \text{ K}$$

$$\tau = 0,2\text{-}0,4 \text{ ns bei } P_0 = 30 \text{ Torr aufgezogen}$$

auf  $T = 1000 \text{ K}$

Die Rotationsrelaxation ist schnell gegen die Zeitkonstanten der Detektoren. Sie ist auch schnell gegen die Geschwindigkeit der Anregung durch den Laser. Im Mittel wird pro Molekül alle 20-100 ns ein Photon absorbiert. Deshalb wird zu jeder Zeit im HF-Gas eine thermische Rotationsverteilung angenommen. Die Rotationstemperatur ist identisch mit der Translationstemperatur.

Die gemessenen Spektren im Bereich 1,24-1,28  $\mu\text{m}$  werden mit gerechneten Spektren verglichen. Bei den gerechneten Spektren wird die Temperatur variiert. Der Temperaturwert, bei dem gerechnetes und gemessenes Spektrum am besten übereinstimmen, wird als die Rotationstemperatur angesehen. Mathematisch gesehen, bedeutet dies die Suche nach dem Minimum der folgenden Funktion:

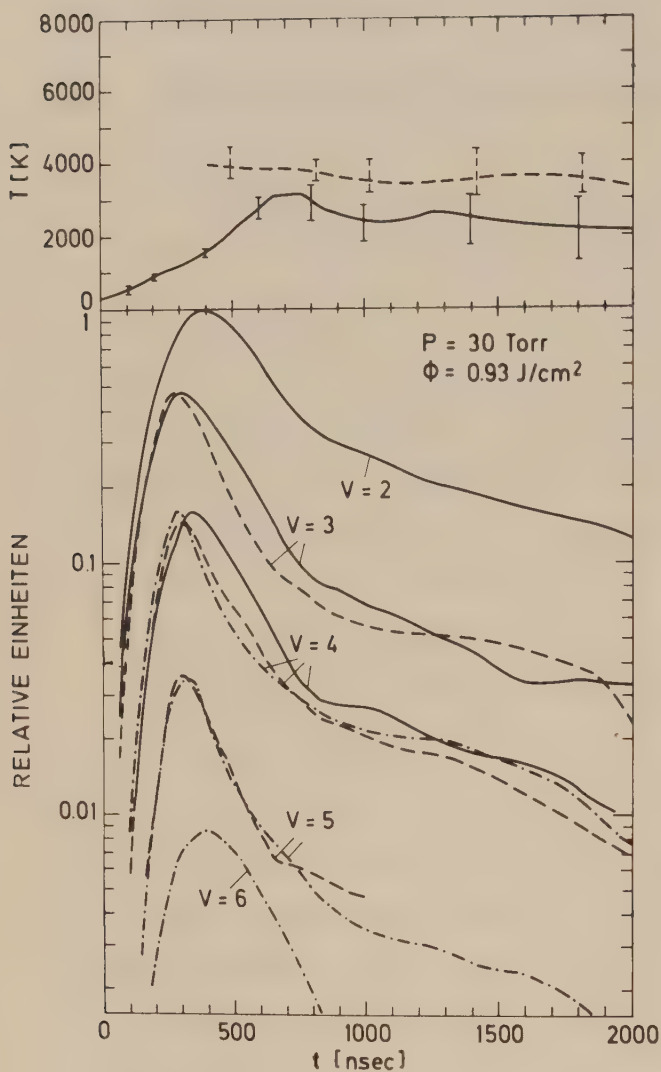
$$F(T) = \sum_i \left( \frac{\Phi_i(\lambda_i, T)}{\sum_j \Phi_i(\lambda_j, T)} - \frac{\Phi_e(\lambda_i)}{\sum_j \Phi_e(\lambda_j)} \right)^2 \quad (54)$$

$\lambda_i$  sind die gemessenen Wellenlängen,  $\Phi_t(\lambda_i, T)$  ist das theoretische Spektrum nach Formel (52) und  $\Phi_e(\lambda_i)$  das geeichte Meßspektrum nach Formel (69) (Anhang I). Die Temperatur wurde im Bereich 300 K - 20 000 K variiert. Es ist prinzipiell möglich, daß man mehrere Minima der Funktion  $F(T)$  findet. Aus dem zeitlichen Verlauf der Rotationstemperatur konnte jedoch in einem solchen Fall immer das richtige Minimum ermittelt werden. Die Berechnung der Rotationstemperatur wurde in Schritten von 20 ns durchgeführt. Der Verlauf der Rotationstemperatur ist in Abb. 40a-e oben jeweils als durchgezogene Linie dargestellt. Auf die Deutung des Verlaufs der Rotationstemperaturen wird in Kap. 8d näher eingegangen. Die Genauigkeit der Bestimmung der Rotationstemperatur ist abhängig von der Intensität der 2-0-Übergänge.

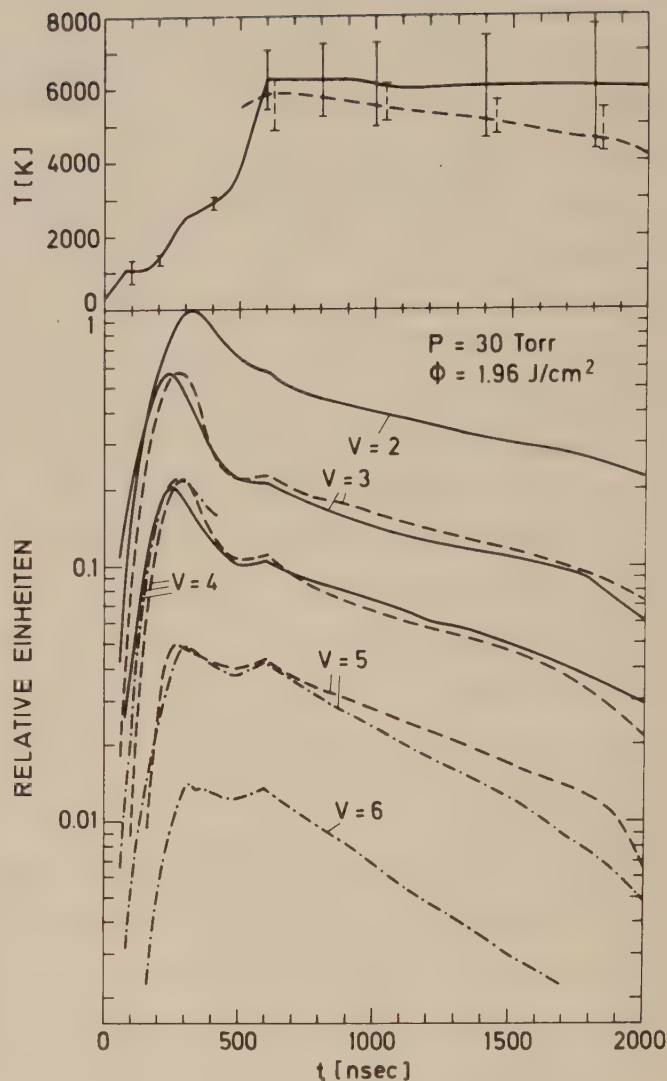
In der ersten Mikrosekunde, in der die Fluoreszenz noch relativ intensiv ist, ist deshalb die Rotationstemperatur genauer als danach. Um zu klären, ob die durchgeführte Anpassung eine adäquate Beschreibung des Systems darstellt, kann man statistische Überlegungen anstellen. Die statistische Analyse, die im Anhang II dargestellt ist, zeigt, daß sich die gerechneten Spektren gut an die gemessenen anpassen lassen, und daß im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abweichung von einer thermischen Rotationsverteilung festzustellen ist. Lediglich bei der Meßbedingung  $P_0 = 60$  Torr HF,  $\Phi = 3,5 \text{ J/cm}^2$  wird eine leichte Fehlanpassung beobachtet. Diese ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in diesem Fall im beobachteten Gasvolumen ein gewisser räumlicher Temperaturgradient vorliegt. Die Kenntnis des Verlaufs der Rotationstemperatur ermöglicht nun die Analyse der Schwingungsbesetzungen.

#### b) Bestimmung von Schwingungsbesetzungen und Schwingungstemperaturen

Die Analyse der Schwingungsspektren wurde für die 3 untersuchten Spektralbereiche jeweils getrennt vorgenommen. Der Zusammenhang zwischen geeichtem Meßspektrum  $\Phi_e(\lambda_i)$  und den Schwingungsbesetzungen  $n_v^R$  läßt sich in Matrixschreibweise folgendermaßen darstellen:



$X = 0,22$



$X = 0,22$

Abb. 40 a-e: oberes Bild:  
 — Verlauf der Rotationstemperatur  
 ----- Verlauf der Schwingungstemperatur berechnet aus den Niveaus  $v' = 2-7$   
 ..... (Bild c): Verlauf der Schwingungstemperatur berechnet aus den Niveaus  $v' = 3-7$ . Das Verhältnis  $n_2/n_3$  ist hierbei nicht thermisch.  
 unteres Bild:  
 Verlauf der Schwingungsbesetzungen der Niveaus  $v'=2-7$  auf 1 normiert  
 Normierungsfaktoren  $X$  bestimmt nach Formel (68)  
 — Analyse der  $\Delta v=2$ -Übergänge  
 ----- Analyse der  $\Delta v=3$ -Übergänge  
 -.-.- Analyse der  $\Delta v=4$ -Übergänge

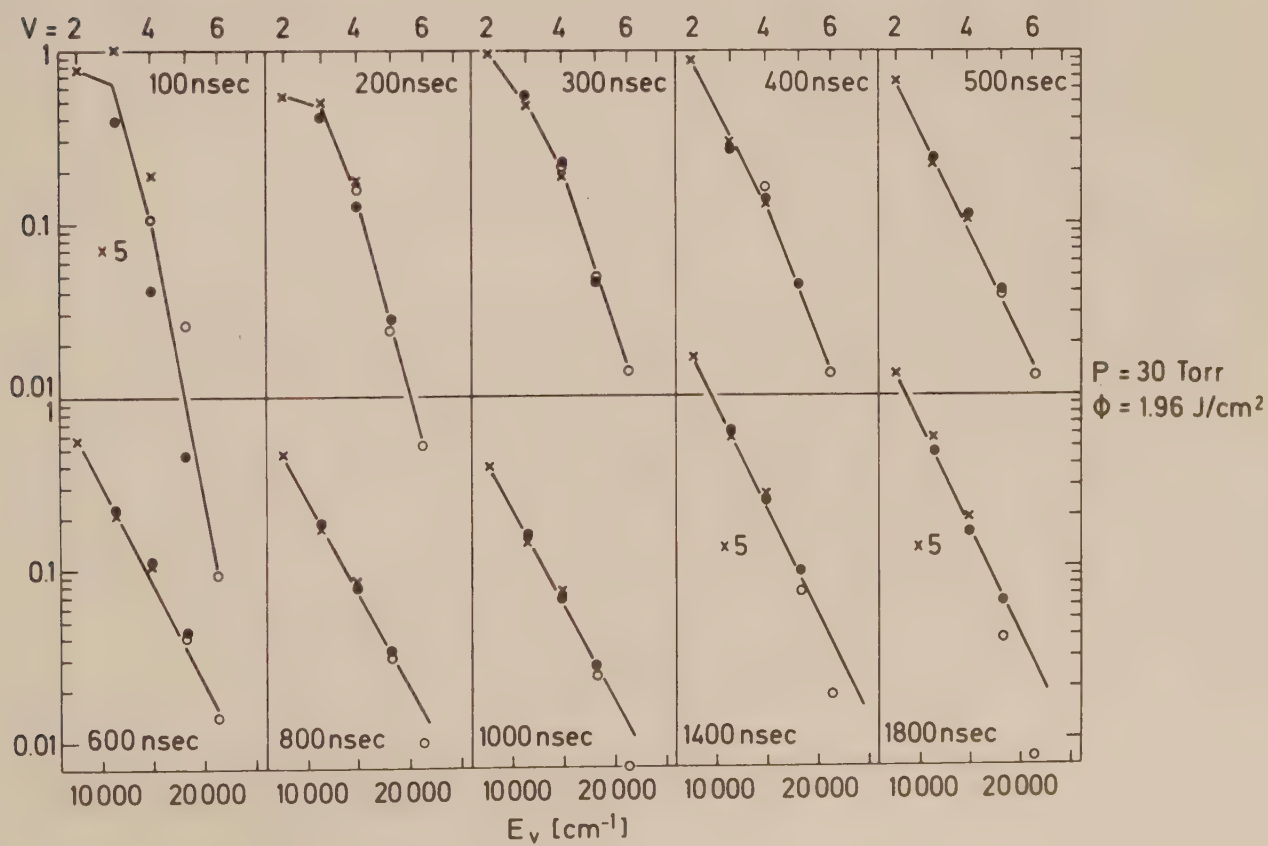
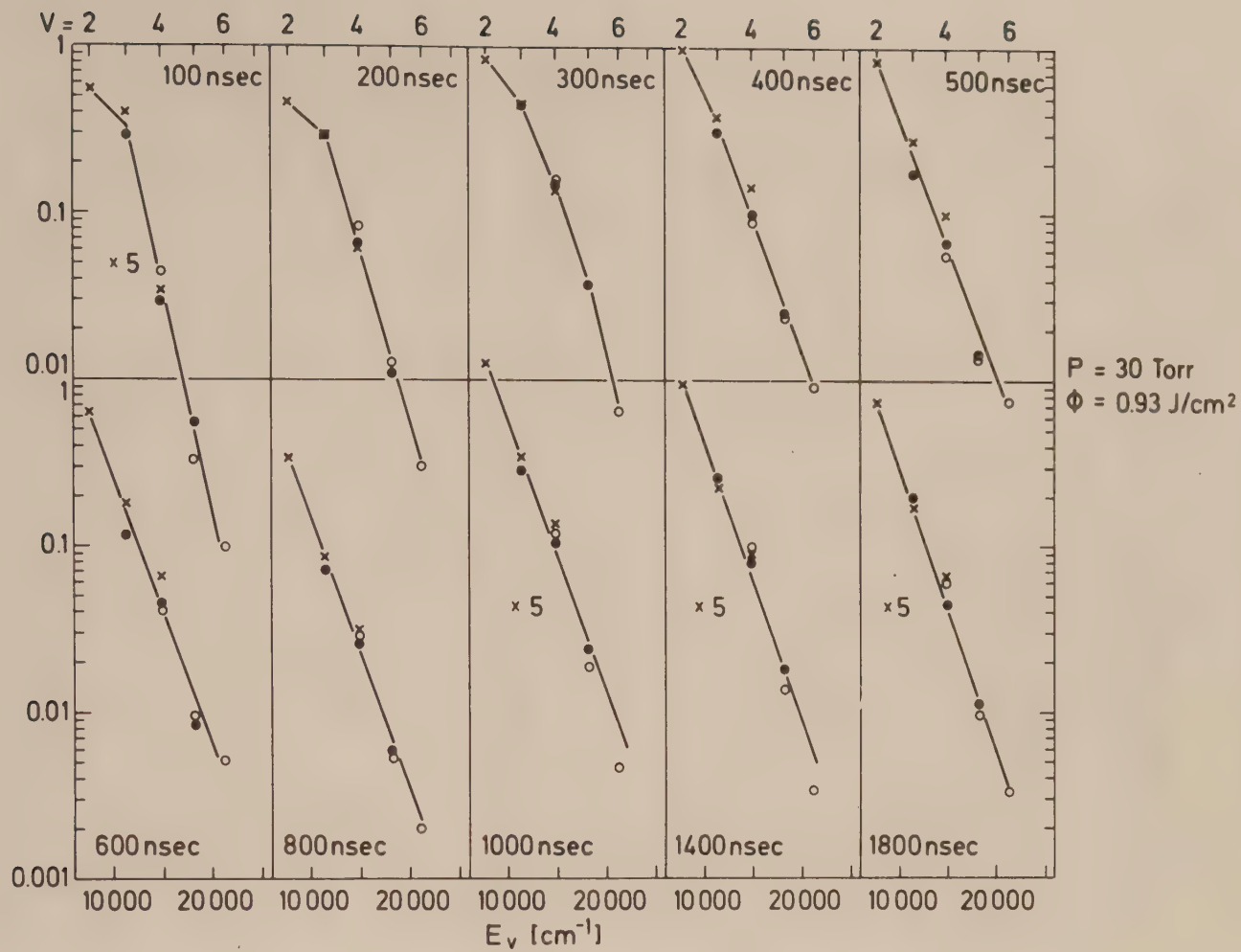
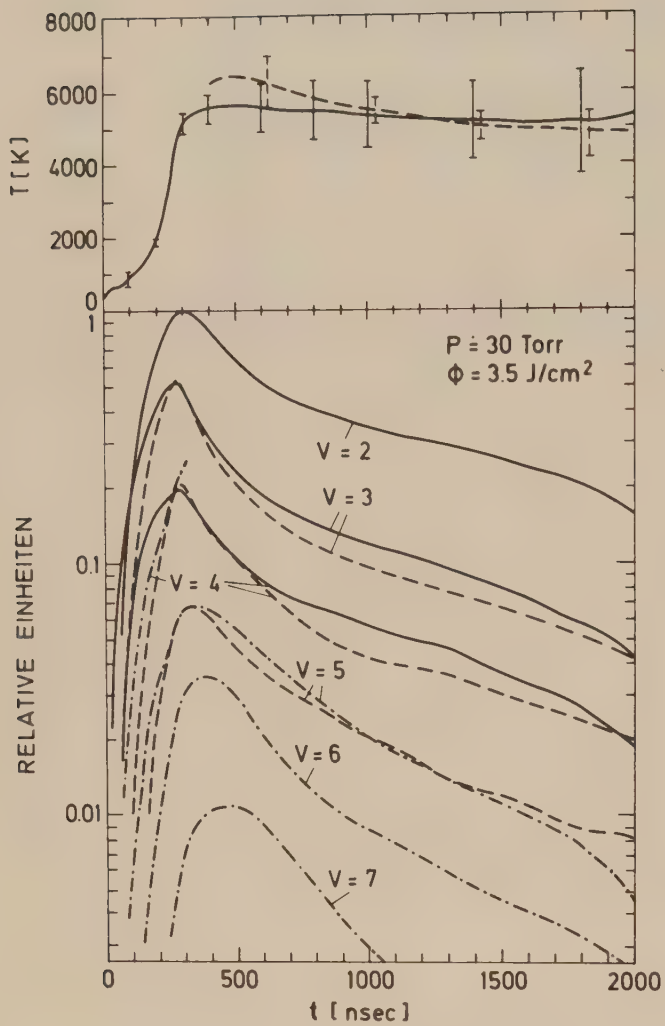
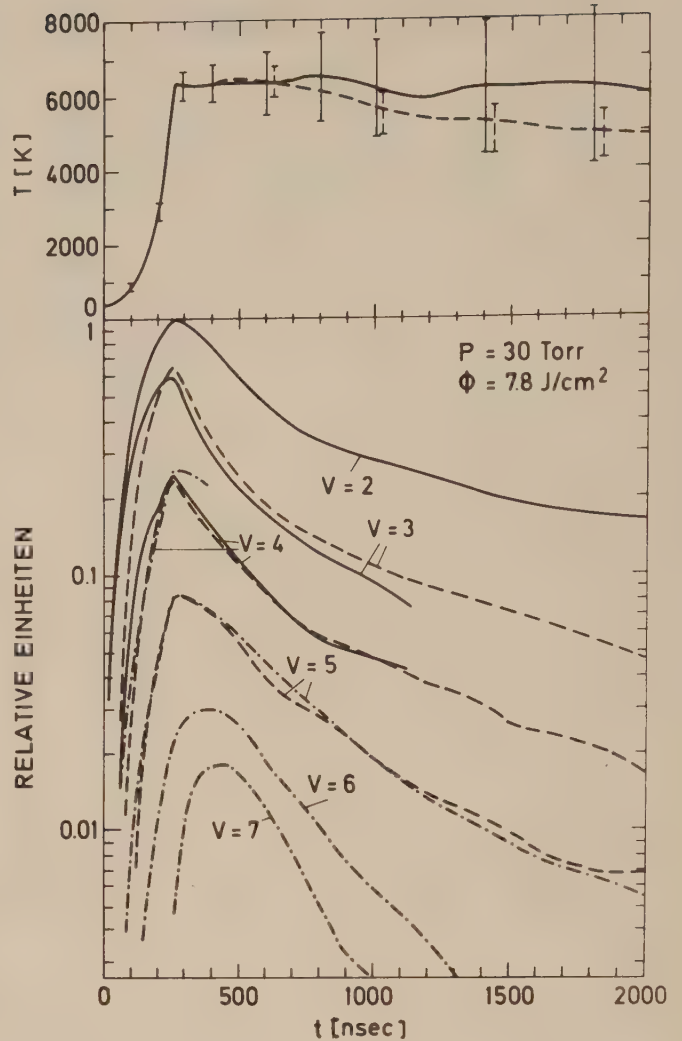


Abb. 41a



$X = 0,25$



$X = 0,33$

Abb. 40b

Abb. 41a-e: Relative Schwingungsbesetzung zu festen Zeiten aufgetragen gegen die Schwingungsenergie  $E_v$   
 $X$  aus der Messung der  $\Delta v=2$ -Übergänge  
 ● aus der Messung der  $\Delta v=3$ -Übergänge  
 ○ aus der Messung der  $\Delta v=4$ -Übergänge  
 gekrümmte Verbindungslinien: kein thermisches Gleichgewicht  
 gerade Verbindungslinie: Existenz einer Vibrationstemperatur  
 steile Linie: niedrige Vibrationstemperatur  
 flache Linie: hohe Vibrationstemperatur  
 Normierungsfaktoren siehe Abb. 40.

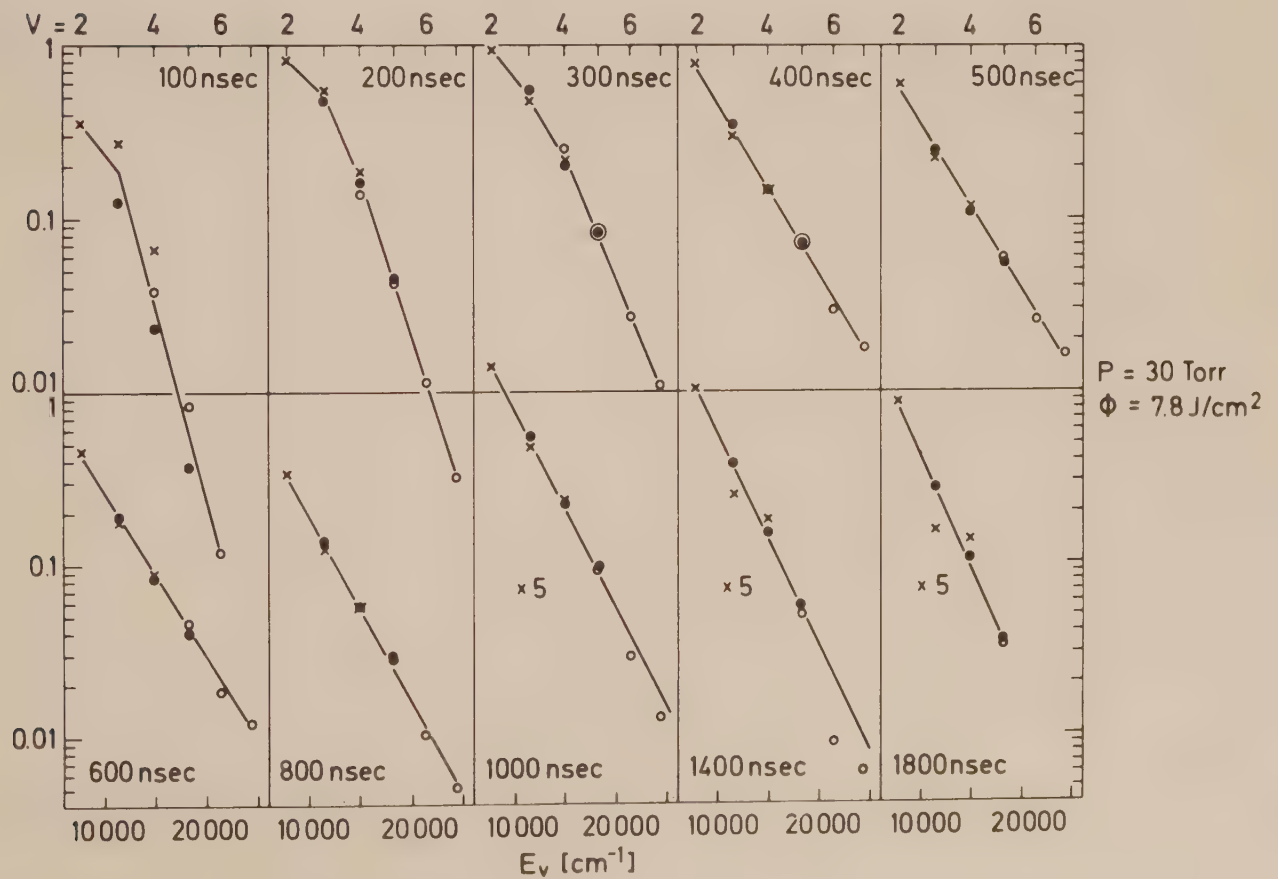
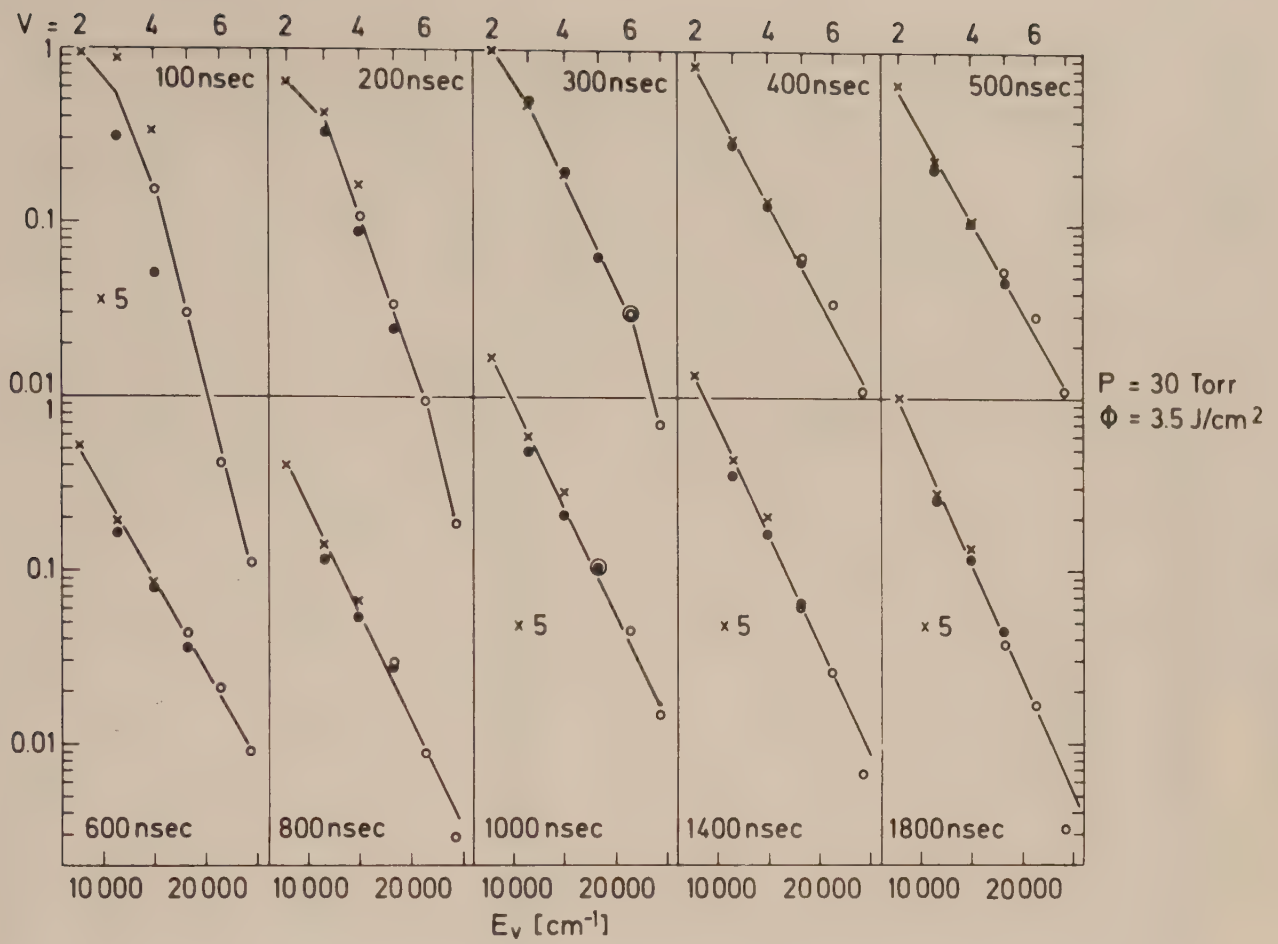
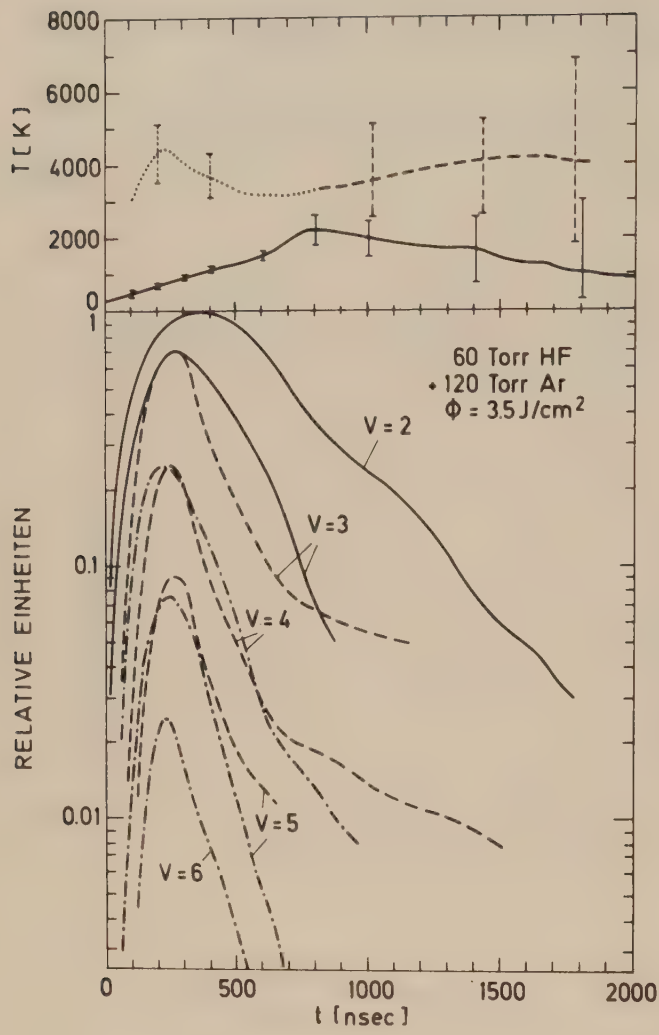
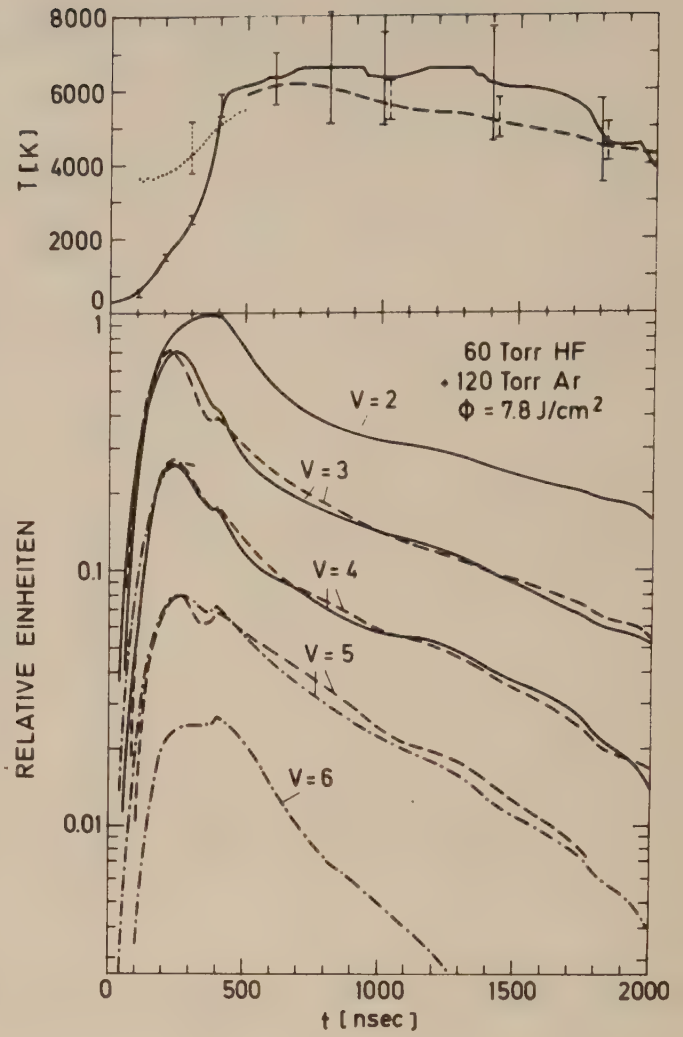


Abb. 41b



$X = 0,12$

Abb. 40c



$X = 0,27$

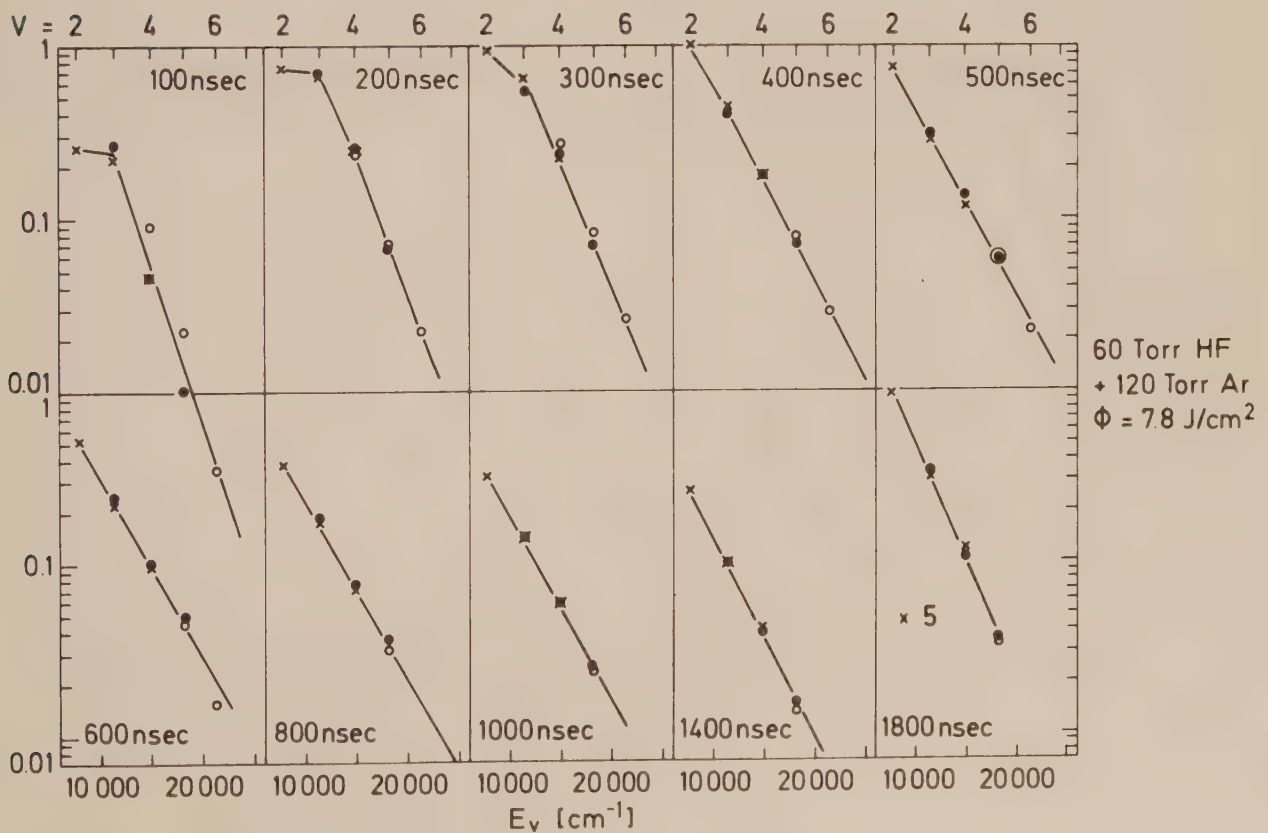
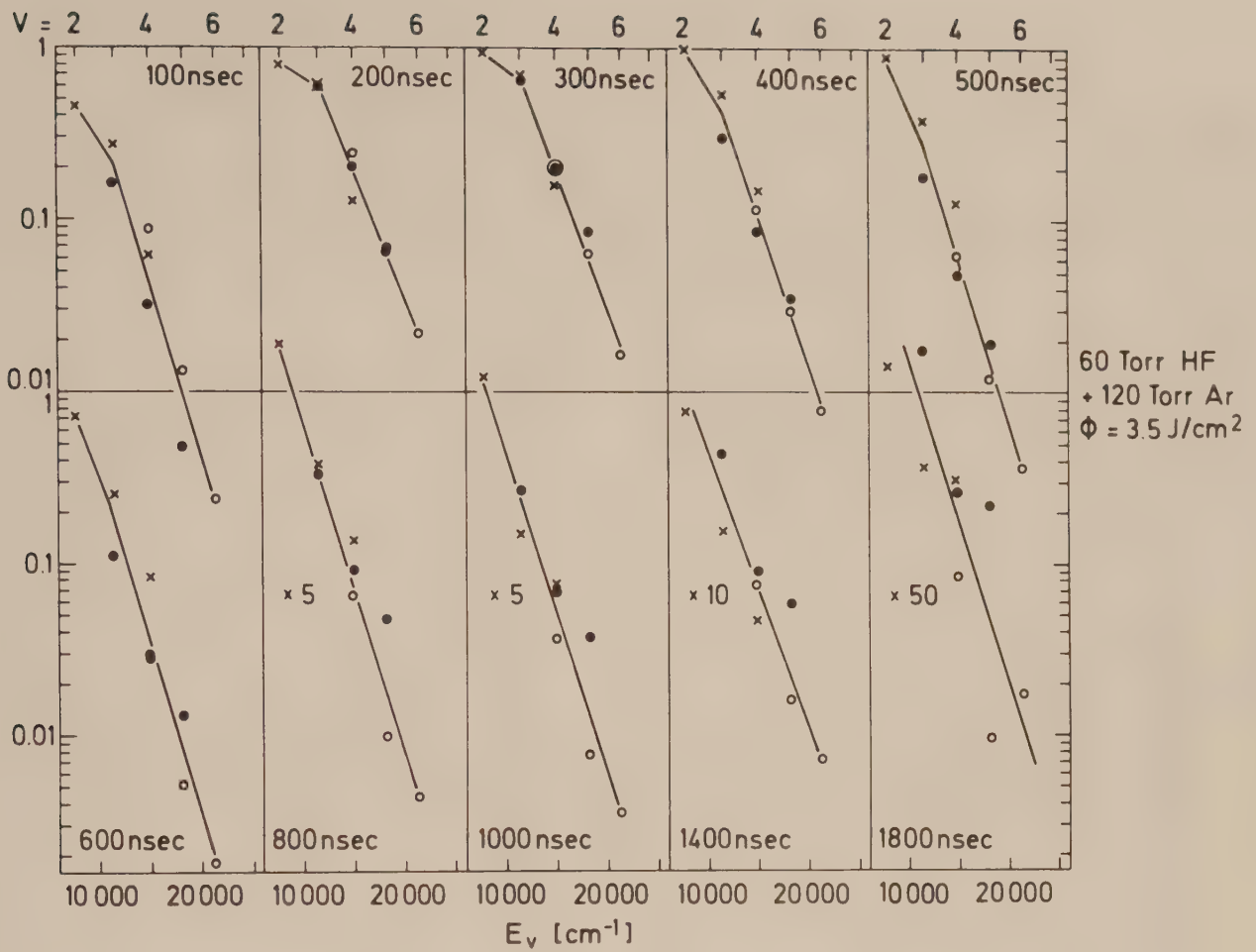
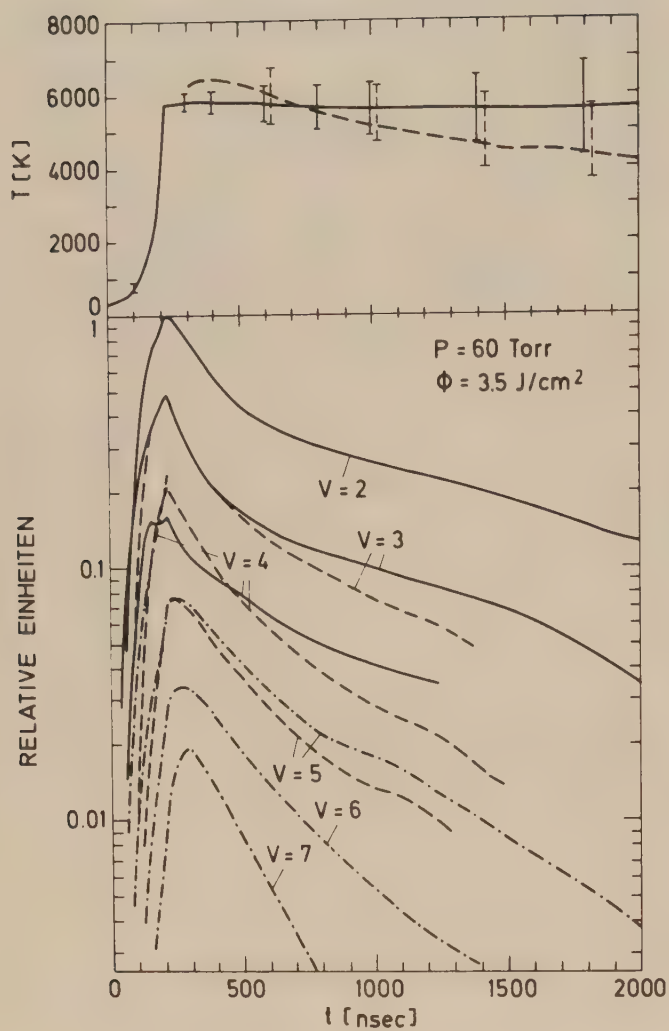
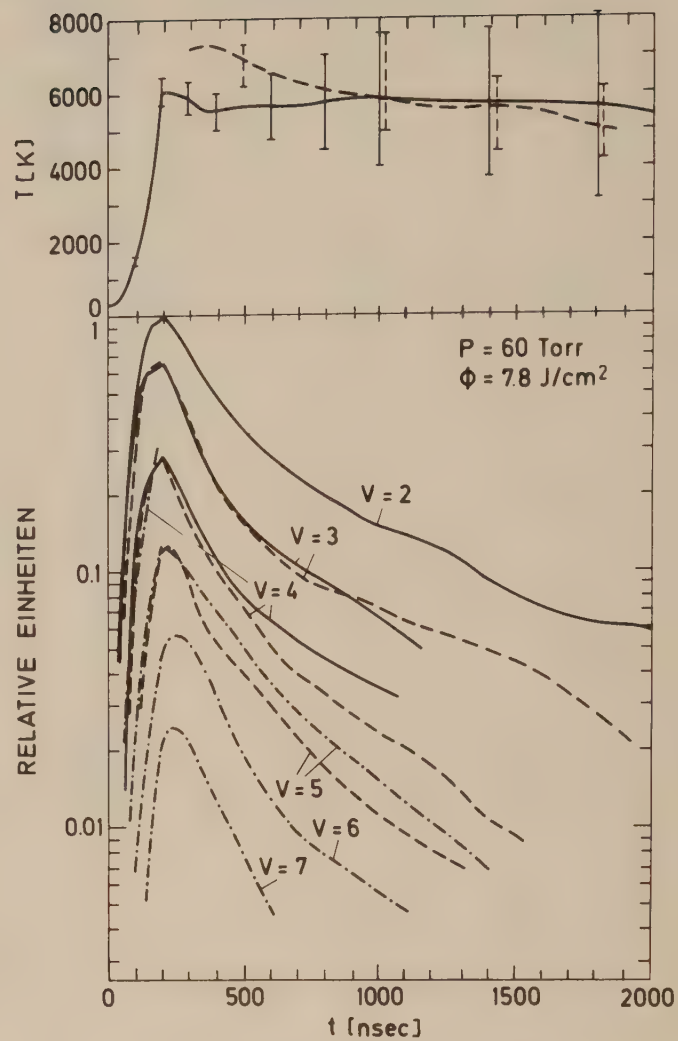


Abb. 41c



$X = 0,31$



$X = 0,21$

Abb. 40d

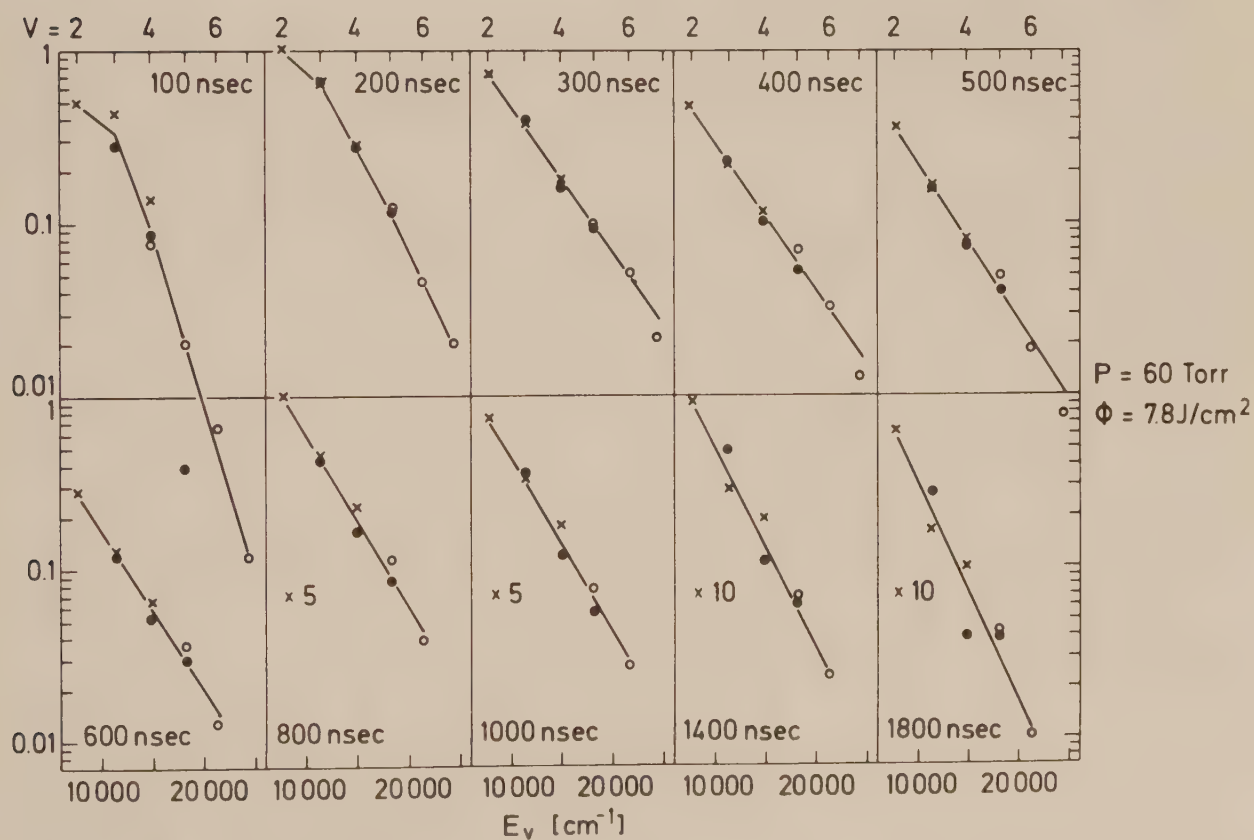
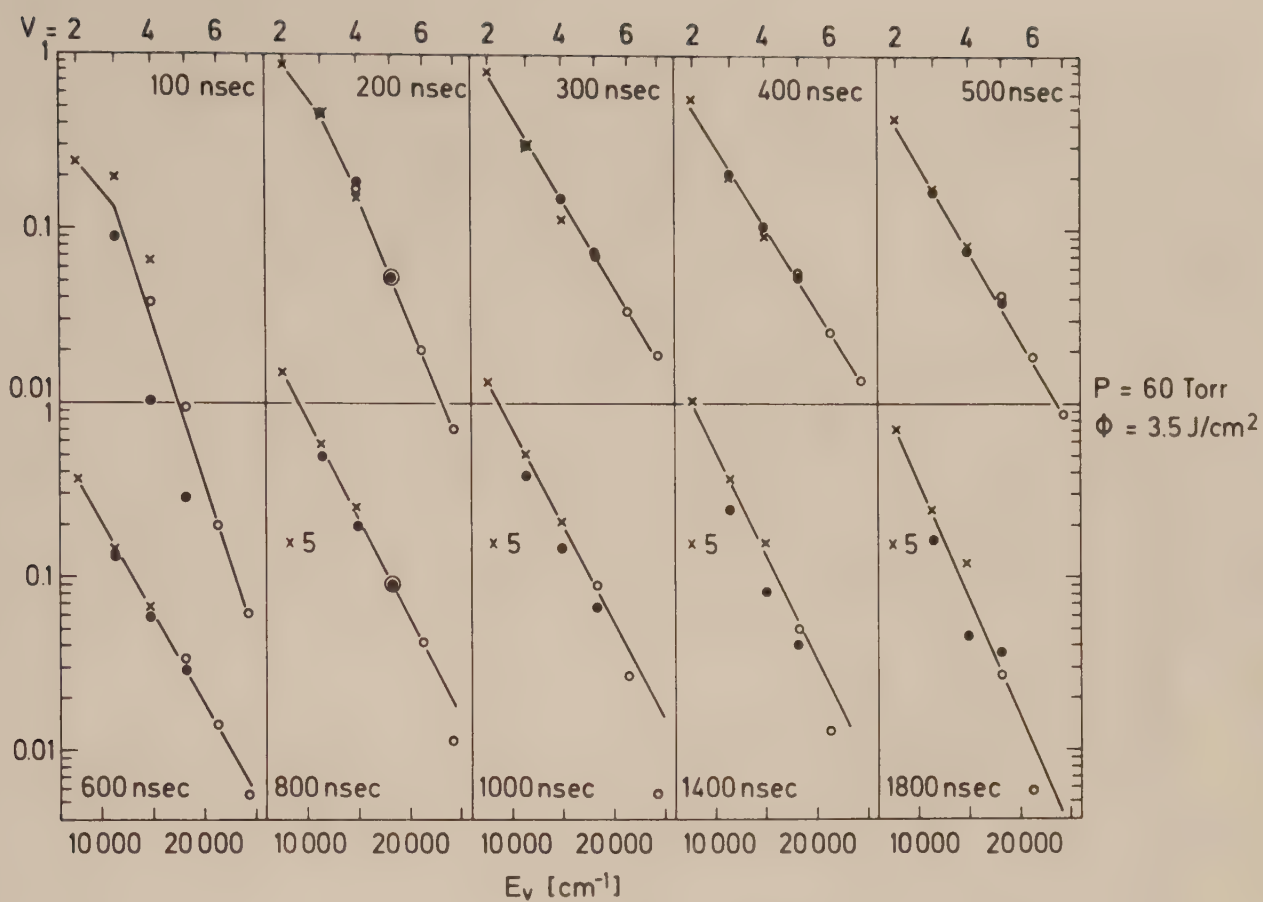
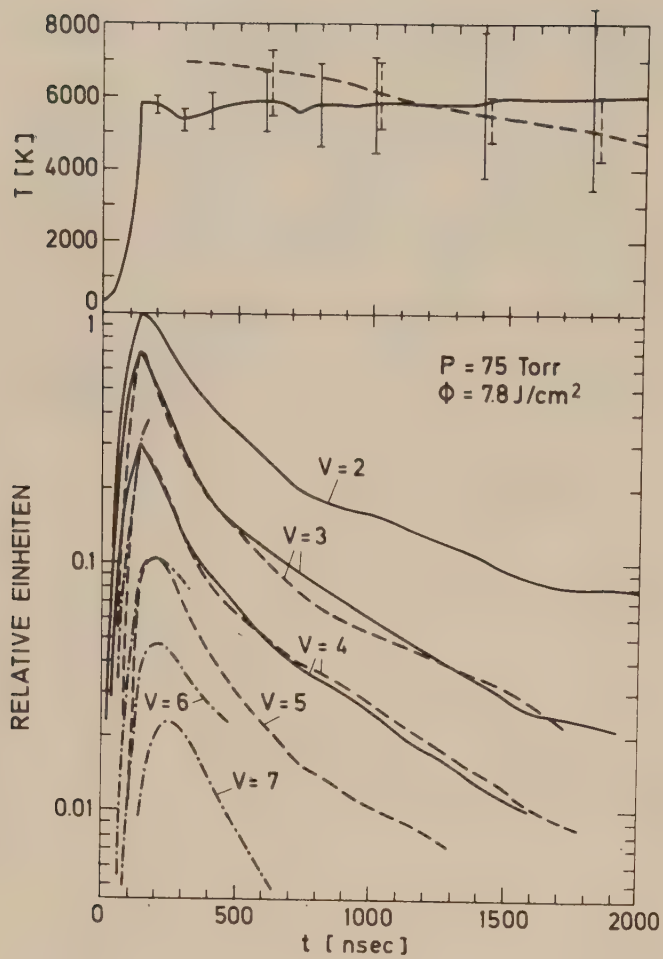


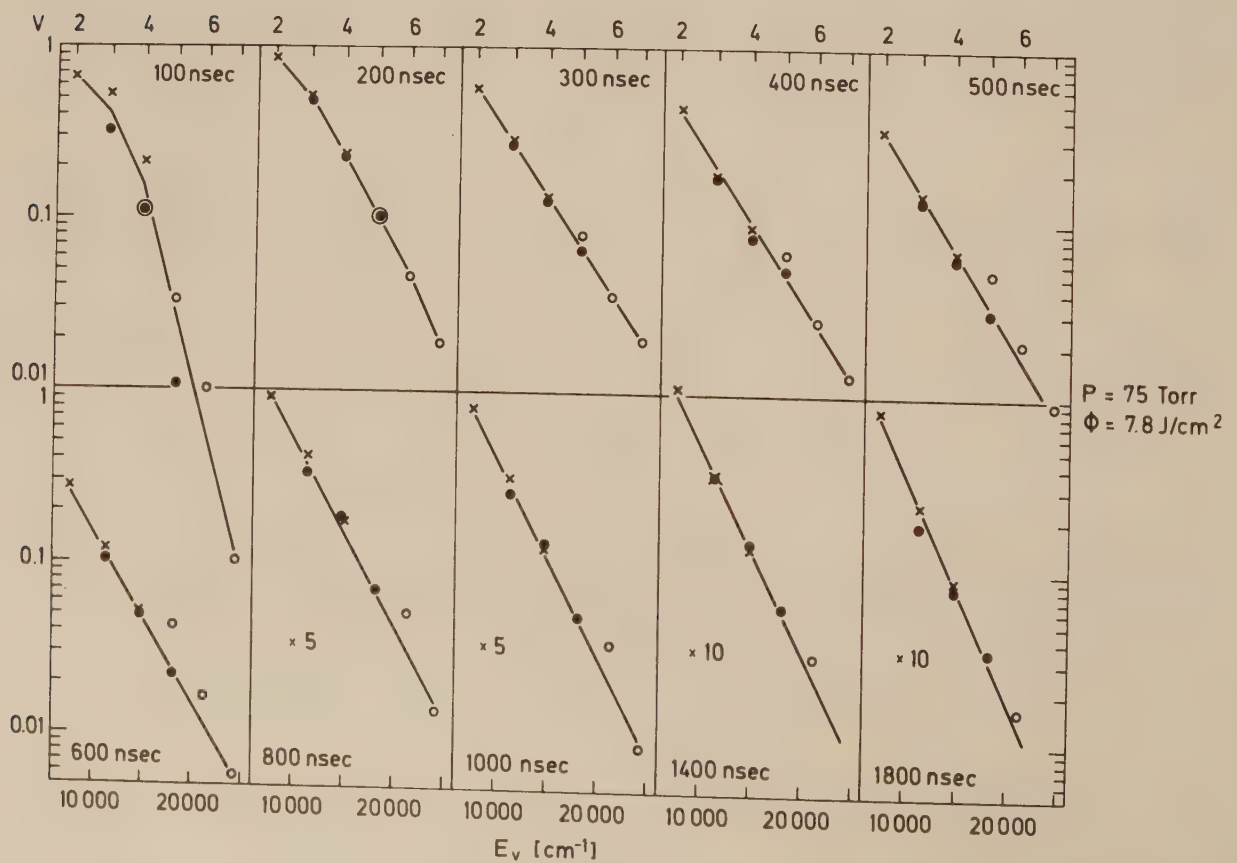
Abb. 41d



$X = 0,19$

Abb. 40e

Abb. 41e



$$\begin{pmatrix} \Phi_e(\lambda_1) \\ \vdots \\ \Phi_e(\lambda_i) \\ \vdots \\ \Phi_e(\lambda_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots \\ X_{iv'} \\ \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ n_{v'}^R \\ \vdots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} R_1 \\ \vdots \\ R_i \\ \vdots \\ R_n \end{pmatrix} \quad (55)$$

Dabei stellen  $\lambda_i$  die vermessenen Wellenlängen dar mit 60-120 Meßpunkten. Der Vektor  $n_{v'}^R$ , der relativen Schwingungsbesetzungen besteht aus 3 bis 4 Gliedern. Die Elemente der Matrix  $X_{iv'}$  ergeben sich nach (50-53) zu

$$X_{iv'} = \text{const} \sum_{J', v, J} \left( 1 - \frac{|\lambda_i - \lambda_{v'J', vJ}|}{\frac{d\lambda}{dx} S} \right) A(v'J', vJ) \frac{(2J'+1) \exp\left(-\frac{E(v'J') - E(v', 0)}{kT}\right)}{\sum_{J''=0}^{\infty} (2J''+1) \exp\left(-\frac{E(v'J'') - E(v', 0)}{kT}\right)} \quad (56)$$

Summiert wird über alle Linien, die vom Schwingungsniveau  $v'$  ausgehen und die bei der verwendeten Einstellung vom Monochromator durchgelassen werden (vgl. Formel 53). Die Matrix ist eine Funktion der Rotationstemperatur. Die im vorhergehenden Kapitel bestimmten Werte der Rotationstemperatur werden hierfür verwendet. Formel (55) stellt ein überbestimmtes lineares Gleichungssystem mit dem Vektor  $R_i$  als Anpassungsfehler dar. Der Vektor  $n_{v'}^R$  wird so bestimmt, daß  $\|R_i\|$  ein Minimum annimmt [29]. Für diese lineare Ausgleichsrechnung stehen Standardprozeduren zur Verfügung. Es wurde die Prozedur "LLSQAR" aus der IPP-Programmbibliothek verwendet. Die sich ergebenden relativen Schwingungsbesetzungen sind in der unteren Hälfte von Abb. 40 a-e dargestellt. Die Maxima der sich entsprechenden Schwingungsbesetzungen aus den 3 vermessenen Spektralbereichen wurden aneinander angepaßt. Die Schwingungsbesetzungen wurden in Zeitschritten von 20 ns berechnet. Die statistische Analyse (vgl. Anhang II) zeigt, daß die gewählte Beschreibung die gemessenen Spektren gut anpaßt. Die 4-0-Bande kann bei einem Teil der Messungen wegen

des in diesem Bereich auftretenden Untergrunds nicht verwendet werden.

Um festzustellen, ob and wann sich die Schwingungsbesetzungen durch eine einheitliche Schwingungstemperatur beschreiben lassen, wurden die Besetzungen  $n_v^R$ , logarithmisch gegen die Schwingungsenergie  $E_v$ , aufgetragen (Abb. 41). Wenn sich bei dieser Darstellung die Punkte im Rahmen der Meßgenauigkeit durch eine Gerade verbinden lassen, so kann man von einer einheitlichen Schwingungstemperatur sprechen. Während der Laseranregung und kurz danach zeigen sich nichtthermische Schwingungsverteilungen. Bei schwacher Anregung (z.B. 30 Torr HF,  $0,93 \text{ J/cm}^2$ ) kann man etwa 500 ns nach Laserbeginn die Niveaus 2-7 durch eine einheitliche Schwingungstemperatur beschreiben, bei starker Anregung ist (z.B. 60 Torr HF,  $7,8 \text{ J/cm}^2$ ) dies bereits nach 300 ns möglich. Für die Zeitbereiche, in denen die einheitliche Schwingungstemperatur definiert ist, wurde sie mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Schwingungsbesetzungen berechnet. Die so ermittelten Schwingungstemperaturen sind in Abb. 40, obere Hälfte, gestrichelt eingezeichnet. Bei den Messungen mit Argonzusatz können bereits während des Laserimpulses die Niveaus  $v'=3-7$  durch eine Schwingungstemperatur beschrieben werden. Nur das Verhältnis  $n_2/n_3$  ist durch das direkte optische Pumpen gestört. Die Schwingungstemperaturen, die sich aus den Niveaus 3-7 ergeben, sind gepunktet in Abb. 40c, obere Hälfte, eingezeichnet.

### c) Verlauf der Dissoziation

Für die Zeit nach der Thermalisierung läßt sich aus der Temperatur die absolute Besetzung des 2. Schwingungsniveaus berechnen. Ohne Dissoziation erhält man:

$$n_2(T) = n_{0\text{HF}} \frac{\exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)}{\sum_{v=0}^{19} \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)} \quad (57)$$

Man kann nun diese Besetzung mit der gemessenen relativen Besetzung  $n_2^R$  vergleichen und untersuchen, ob ein Teil des HF-Gases dissoziiert.

$$\frac{n_{HF}(t)}{n_{oHF}} = C \frac{n_2^R(t)}{n_2(T(t))} \quad (58)$$

C ist eine Konstante. Der Verlauf von  $n_{HF}/n_{oHF}$  (Abb. 42) zeigt bei schwacher bis mittlerer Anregung (Kurven a-e) folgendes Verhalten: Im Zeitbereich 600-800 ns beobachtet man ein starkes Absinken, danach einen relativ konstanten Verlauf. Ein Vergleich mit den Absorptionsmessungen zeigt, daß bei diesen Meßbedingungen keine starke Dissoziation zu erwarten ist. Das anfängliche Absinken hat seine Ursache in der Einstellung des gestörten Schwingungsgleichgewichts. Wenn man annimmt, daß nur wenig HF-Gas dissoziiert, so kann man aus dem konstanten Verlauf nach 800 ns die Konstante C bestimmen. Damit ist es möglich, in Abb. 42 eine normierte Skala einzuzichnen. Da die Messungen der Spektren bei jeweils neuer Justierung durchgeführt wurden, kann die Skala in Abb. 42 nur auf  $\pm 25\%$  genau angegeben werden. Bei starker Anregung (absorbierte Energie: 10-15 Photonen/Molekül, Kurven f,g) beobachtet man bereits während des Laserimpulses das Auftreten von kräftiger Dissoziation. Nach 1  $\mu$ s sind 70% des HF-Gases dissoziiert.

Absolute Eichfaktoren X für die zeitlichen Schwingungsbesetzungen kann man bestimmen, wenn eine thermische Verteilung vorliegt und die Dissoziation schwach ist.

$$X = \frac{n_2(T)}{n_2^R} \quad (59)$$

Unter Verwendung von  $n_2^R$  ( $t=1200$  ns) und  $T_{vib}$  ( $t=1200$  ns) können die Eichfaktoren X für die meisten Meßbedingungen auf diese Weise bestimmt werden. Bei starker Dissoziation erhält man die Eichfaktoren durch den Vergleich mit bereits geeichten Messungen. Die Faktoren X haben eine relative Genauigkeit von

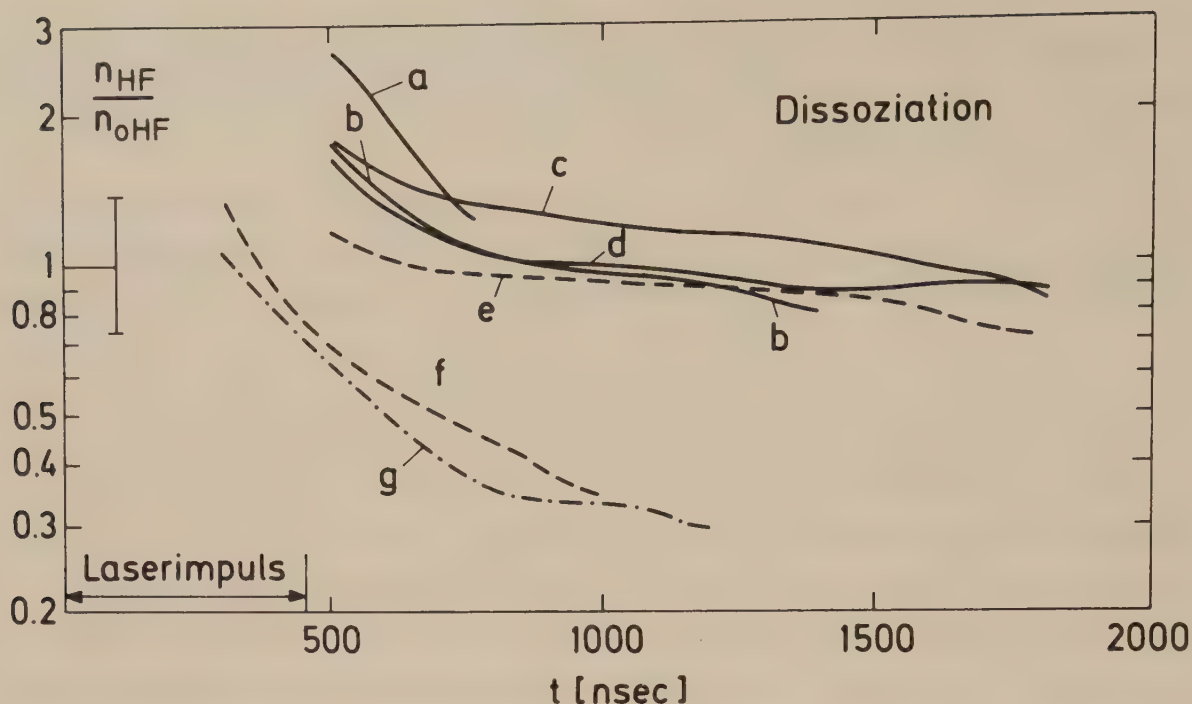


Abb. 42: Verlauf der Dissoziation nach Formel (58)

|                                   |                                   |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| a) 30 Torr 0,93 J/cm <sup>2</sup> | b) 30 Torr 1,96 J/cm <sup>2</sup> |
| c) 30 Torr 3,5 J/cm <sup>2</sup>  | d) 30 Torr 7,8 J/cm <sup>2</sup>  |
| e) 60 Torr 3,5 J/cm <sup>2</sup>  | f) 60 Torr 7,8 J/cm <sup>2</sup>  |
| g) 75 Torr 7,8 J/cm <sup>2</sup>  |                                   |

(Werte größer als 1 treten bei unvollständiger Thermalisierung der Schwingungsbesetzung auf.)

etwa  $\pm 30\%$ . Sie sind in den Abb. 40a-e unten eingetragen. Es zeigen sich Maximalbesetzungen des 2. Schwingungsniveaus bis über 30%.

#### d) Interpretation der Meßergebnisse

Der Vergleich der Meßergebnisse (Abb. 40-42) zeigt, daß eine wesentliche Größe zur Charakterisierung des Anregungsverhaltens die absorbierte Energie ist. Diese ist, wie sich in den Absorptionmessungen gezeigt hat, abhängig vom Gasdruck und der eingestrahnten Laserintensität. Die im Beobachtungsvolumen absorbierte Energie ist in Tabelle 4, Kap. 7d für alle Meßbedingungen eingetragen. Das zeitliche Verhalten des HF-Gases unter dem Einfluß der Laserstrahlung läßt sich nun folgendermaßen beschreiben:

1) Im ersten Zeitabschnitt während der optischen Anregung beobachtet man eine starke Zunahme der Besetzung der optisch gepumpten Schwingungsniveaus. Das 2. Schwingungsniveau erreicht eine Maximalbesetzung bis über 30%, was nahezu eine Gleichbesetzung der Schwingungsniveaus 0,1 und 2 bedeutet. Auch das Besetzungsverhältnis des 2. und 3. Schwingungsniveaus erreicht Werte nahe bei 1. Der Laser pumpt schneller Schwingungsenergie in die ersten drei Niveaus, als durch Stöße auf andere Zustände verteilt werden kann. Die Besetzung der Schwingungsniveaus  $v \geq 4$  erfolgt durch Stöße. Aufgrund der VV-Relaxation beobachtet man eine starke Zunahme der Besetzung in diesen Niveaus. Die partiellen Schwingungstemperaturen, berechnet aus Besetzungsverhältnissen benachbarter Niveaus, liegen im optisch gepumpten Bereich weit über denen im stoßgepumpten Bereich, z.B. gilt  $T_{2-3} \gg T_{3-4}$ . Bei der Rotationstemperatur beobachtet man ein allmähliches Ansteigen. Ihr Wert bleibt aber weit unter den verschiedenen partiellen Schwingungstemperaturen, d.h. die VV-Relaxation läuft wesentlich schneller ab als die VR,T-Relaxation. Das eben beschriebene Verhalten wird bei schwacher Anregung während des gesamten Laserimpulses, bei starker Anregung nur in den ersten 100-200 ns beobachtet.

2) Bei schwacher Anregung (30 Torr HF,  $0,93 \text{ J/cm}^2$  bzw. 60 Torr HF + 120 Torr Ar,  $3,5 \text{ J/cm}^2$ ) werden bis zum Ende des Laserimpulses Maximaltemperaturen zwischen 2000 K und 4000 K erreicht. Schwingung und Rotation setzen sich danach allmählich ins Gleichgewicht.

Bei mittlerer bis starker Anregung beobachtet man nach einer gewissen Zeit während des Laserimpulses ein rasches Ansteigen der Rotationstemperatur. Die Erhöhung der Translationstemperatur (identisch mit der Rotationstemperatur) führt zu einer Zunahme der Stöße pro Zeiteinheit. Mit wachsender Temperatur gewinnen die VR,T-Relaxationsprozesse sehr an Bedeutung. Die Rotationstemperatur erreicht Werte zwischen 5500 und 6500 K. Die Begrenzung des Anstiegs der Rotationstemperatur wird verursacht durch ein-

setzende Dissoziationsprozesse. Bei starker Anregung (z.B. 75 Torr HF,  $7,8 \text{ J/cm}^2$ ) tritt der Temperatursprung bereits nach 100 ns auf, bei mäßiger Anregung (z.B. 30 Torr HF,  $1,96 \text{ J/cm}^2$ ) erst gegen Ende des Anregungsimpulses.

In Kap. 4 wurde festgestellt, daß für das Auftreten von partieller Inversion zwei Bedingungen erfüllt sein müssen. Zum einen soll nahezu eine Gleichbesetzung der optisch gepumpten Schwingungsniveaus vorliegen. Zum anderen soll die Rotationstemperatur hoch sein. Beide Bedingungen sind kurz nach dem raschen Anstieg der Rotationstemperatur erfüllt. Zu dieser Zeit wird auch wirklich das Auftreten von stimulierter Emission beobachtet, wenn sich das Gas in einem Resonator befindet (vgl. Kap. 4 /1/). Bei schwächerer Anregung verzögert sich der Anstieg der Rotationstemperatur. In gleicher Weise beobachtet man eine Verzögerung des Anschwingens der stimulierten Emission (vgl. Abb. 21, Kap. 4).

Die Schwingungsbesetzungen nähern sich nun einer thermischen Verteilung an. Auch Schwingungstemperaturen und Rotationstemperaturen nähern sich an. Die erreichbaren Maximaltemperaturen sind umso höher, je größer (bei gleichem Druck) die eingestrahlte Intensität ist. Bei starker Anregung (z.B. 75 Torr HF,  $7,87 \text{ J/cm}^2$ ) tritt während des Laserimpulses bereits eine kräftige Dissoziation auf (vgl. Abb. 42). Die maximalen Temperaturen sind bestimmt durch die Geschwindigkeit der Energieabsorption und der Dissoziation.

3) Nach Beendigung des Laserimpulses kann man nach einer gewissen Zeit innerhalb der Schwingungsverteilung und im Vergleich mit der Rotation keine Abweichung von einer thermischen Verteilung mehr feststellen. Bei mittlerer und starker Anregung ist dies nach 100-300 ns der Fall. Das System läßt sich nach dieser Zeit durch eine einheitliche Temperatur beschreiben. Die aus der Schwingung bestimmte Temperatur ist in diesem Bereich genauer als die Rotationstemperatur. Man beobachtet ein langsames Absinken der Temperatur. Dieses Absinken hat seine Ursache in den Dissoziationspro-

zessen im HF. Bei starker Anregung sind diese Dissoziationsprozesse auch direkt in der Abnahme der Fluoreszenz zu erkennen.

Bei einer Anregung des HF-Gases mit 3-4 Photonen/Molekül (z.B. 30 Torr HF,  $1,96 \text{ J/cm}^2$ ) wird eine Temperatur von ungefähr 6000 K erreicht. Ein Vergleich mit Abb. 13, Kap. 2d zeigt, daß diese Temperaturerhöhung ohne starke Dissoziation erfolgt. Das Gas befindet sich also weit vom chemischen Gleichgewicht entfernt. Die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts ist viel langsamer als die Einstellung des thermischen Gleichgewichts. Bei Anregung mit 10-15 Photonen/Molekül (60 bzw. 75 Torr,  $7,8 \text{ J/cm}^2$ ) werden am Ende des Laserimpulses Schwingungstemperaturen um 7000 K beobachtet. Der Vergleich mit Abb. 13 zeigt, daß unter diesen Bedingungen während der Laseranregung bereits eine merkliche Dissoziation stattfindet. Dies stimmt auch mit dem in Abb. 42 beobachteten Verhalten überein.

#### e) Vergleich mit den Ratengleichungsmodellen

Die Voraussagen über das Verhalten des HF-Gases nach dem Ratengleichungsmodell I sind in den Abb. 7,8 Kap. 2c dargestellt. In diesem Modell sind eine Laserleistung von  $5,5 \text{ J/cm}^2$  und ein HF-Druck von 60 Torr angenommen. Es wird während der Laseranregung ein langsamer Anstieg der Rotationstemperatur angenommen. Die Schwingung wird stark besetzt und zwar in einer nichtthermischen Verteilung mit einer totalen Inversion bei  $v=13$ . Während der 2. Hälfte des Laserimpulses tritt starke Dissoziation auf. Der Vergleich mit dem Experiment zeigt eine qualitative Übereinstimmung während des ersten Teils der Laseranregung und für die niederen Schwingungsniveaus. Die totale Inversion tritt im Experiment nicht auf. Auch wird der experimentell gefundene starke Anstieg der Rotationstemperatur auf Werte um 6000 K nach etwa 200 ns vom Modell I nicht richtig beschrieben. Diese Diskrepanzen liegen zum einen daran, daß die Rotationstemperatur in Modell I durch einen Ansatz von vorneherein festgelegt ist. Zum anderen

liefert die Extrapolation gemessener VV- und VR,T-Ratenkonstanten unsichere Daten. Dies ist die Ursache für die Abweichungen bei den hohen Schwingungszuständen.

In Abb. 9 und 10 sind die Voraussagen von Modell II dargestellt. Die Ratenkonstanten sind in diesem Modell durch einen Surprisalansatz bestimmt worden. Es sind dieselben Meßbedingungen wie in Modell I angenommen. Die Rotationstemperatur wird in diesem Modell explizit berechnet. Das Modell II sagt einen Anstieg auf etwa 3000 K bis zum Ende der Laseranregung voraus. Für die Schwingung wird eine starke Zunahme der Besetzung in den ersten 250 ns und dann eine leichte Abnahme gefunden. Die Schwingungsverteilung zeigt mit gewissen Abweichungen ein Verhalten nach einer thermischen Boltzmannfunktion. Die Schwingungstemperaturen sind viel heißer als die Rotations-Translations-temperatur. Man findet eine qualitative Übereinstimmung von Modell II mit dem Experiment im ersten Teil der Laseranregung, diesmal aber auch für hohe Schwingungszustände. Der sprunghafte Anstieg der Rotationstemperatur, der im Experiment bereits nach 200 ns auftritt, wird nicht korrekt wiedergegeben. Die Extrapolation der Ratenkonstanten auf hohe Temperaturen führt in Modell II offensichtlich zu ungenauen Ergebnissen. Der rasche Anstieg der Rotationstemperatur im Experiment deutet darauf hin, daß bei höheren Temperaturen die VR,T-Relaxation wesentlich schneller abläuft, als in Modell II angenommen.

In den Modellen I und II wird eine kräftige Dissoziation bei relativ niedrigen Werten der Rotationstemperatur (=Translationstemperatur) vorhergesagt. In den Experimenten findet man dagegen einen Anstieg der Rotationstemperatur auf Werte um 6000 K, bevor eine merkliche Dissoziation auftritt. Bei der experimentellen Meßbedingung  $P = 60 \text{ Torr}$   $\Phi = 7,8 \text{ J/cm}^2$ , die mit den Modellen am besten zu vergleichen ist, tritt im zweiten Teil der Laseranregung kräftige Dissoziation auf (vgl. Abb. 42). In diesem Zeitbereich liegt die Schwingungstemperatur bei etwa 7000 K, die Rotationstemperatur bei 5700 K.

# f) Bestimmung der thermischen Ratenkonstante

Die durch die Laseranregung eingeleitete Dissoziation ist bei starker Anregung in der Abnahme der Gesamtfluoreszenz (Abb. 42) zu erkennen. Auf der anderen Seite liefert auch die Abnahme der Temperatur mit der Zeit einen Hinweis auf die Dissoziationsprozesse. Man findet im thermalisierten Bereich eine qualitative Übereinstimmung mit dem thermischen Modell (Abb. 15, Kap. 2d). Für dieses Modell wurde eine Arrheniusfunktion verwendet, die aus Stockwellenmessungen an HF mit Argon als Puffergas gewonnen wurde /15/. Da die Wahl des Puffergases einen Einfluß auf den Faktor vor dem Exponenten der Arrheniusfunktion hat, kann man keine quantitative Übereinstimmung von Modell und Messung erwarten. Man hat aber die Möglichkeit, aus dem gemessenen Temperaturverlauf die thermischen Dissoziationsraten zu bestimmen.

Aus der Abnahme der Temperatur durch die ablaufende Dissoziation läßt sich die Ratenkonstante  $k(T)$  bestimmen. In Kap. 2d wurde unter den Annahmen, daß die pro Molekül absorbierte Energie klein ist, und daß nur ein kleiner Anteil des HF-Gases bereits dissoziiert ist, folgende Formel abgeleitet:

$$k(T) = \frac{1}{n_{HF}^0} \frac{C_{VHF} E_{Diss}}{[E_{Diss} - T(C_{VHF} - C_{VH} - C_{VF})]^2} \frac{dT}{dt} \quad (60)$$

Es wurden die Schwingungstemperaturwerte der Meßbedingungen 30 Torr 1,96 J/cm<sup>2</sup>, 3,5 J/cm<sup>2</sup> und 7,8 J/cm<sup>2</sup> ausgewertet. In Abb. 43 ist  $k(T)$  gegen  $1/T$  aufgetragen. Wenn man die Aktivierungsenergie von der Schockwellenmessung am HF übernimmt /15/, so läßt sich die thermische Ratenkonstante bei reinem HF schreiben als:

$$k = 6 \pm 2 \cdot 10^{15} \left[ \frac{cm^3}{Mol \cdot s} \right] \exp \left( -527 \left[ \frac{kJ}{Mol} \right] / RT \right) \quad (61)$$

Sie liegt damit um einen Faktor 6 über der Ratenkonstante, die mit Argon als Puffergas gefunden wurde.

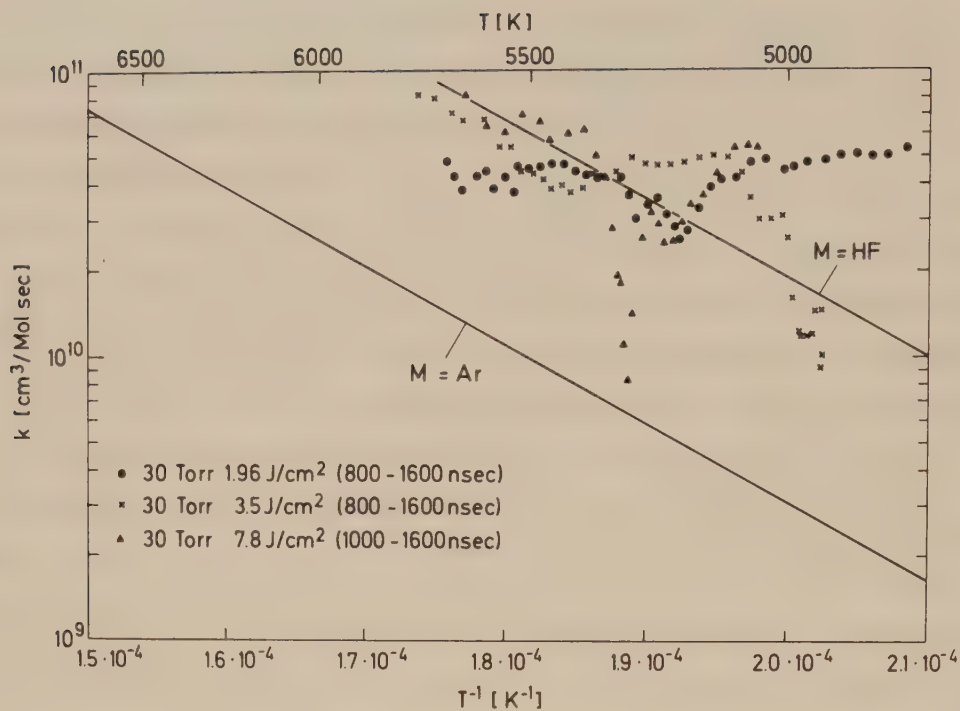


Abb. 43: Arrheniusfunktion für thermische Dissoziation von HF  
 $M = Ar$ : Verlauf bei Puffergas Ar aus [15/  
 $M = HF$ : Verlauf bei Puffergas HF unter Verwendung derselben Aktivierungsenergie

## 9. Messung der Ionisation

Bei der Anregung des HF-Gases mit dem HF-Laser ist zu erwarten, daß auch geladene Teilchen entstehen. In einer thermischen Verteilung bei  $T = 6000 \text{ K}$  und  $n_{\text{HF}} = 1,64 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$  ( $\hat{=} P = 30 \text{ Torr HF}$  bei  $293 \text{ K}$ ) beträgt der Anteil an  $\text{H}^+$ - und  $\text{F}^-$ -Ionen jeweils  $6 \cdot 10^{-4}$ , der Anteil der Elektronen  $2 \cdot 10^{-5}$  (vgl. Abb. 11, Kap. 2d). Das zeitliche Verhalten der Entstehung von Ionen nach der Laseranregung wird im folgenden untersucht.

Legt man an ein ionisiertes Gas eine Spannung an, so fließt bei niederen Feldstärken ein Strom, der proportional zur Zahl der geladenen Teilchen und der angelegten Spannung ist. Bei hohen Feldstärken dagegen entsteht eine selbständige Entladung, d.h. die geladenen Teilchen ionisieren durch Stöße weitere Teilchen. Eine selbständige Entladung tritt bei vielen Gasen auf, wenn der Quotient  $E/P \hat{=} 8 \text{ kV/cm} \cdot \text{atm}$  ist [30]. Es wurde darauf geachtet, daß die verwendeten Spannungen deutlich unter diesem Wert lagen. Der Aufbau der Messung ist in Abb. 44 dargestellt.

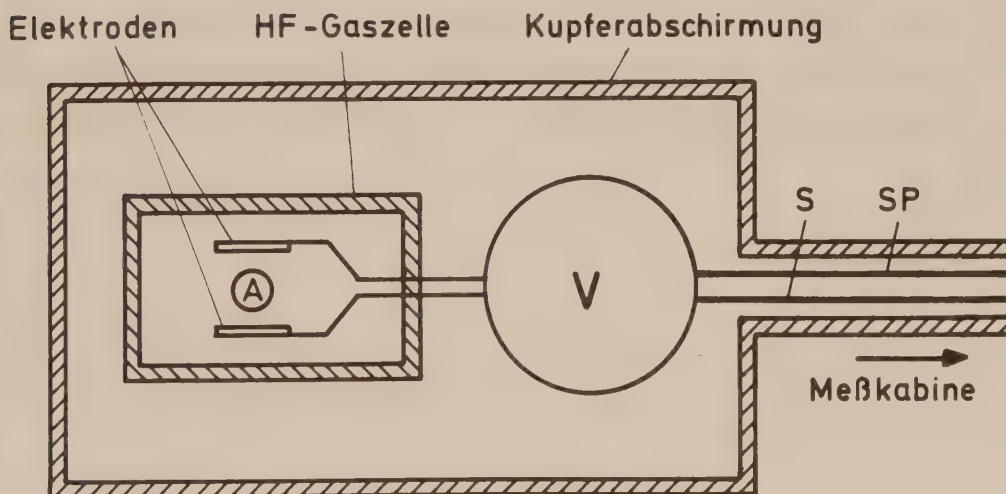


Abb. 44: Aufbau der Ionisationsmessung  
A vom Laser angeregtes Volumen, V Vorverstärker  
(siehe Abb. 34, Kap. 7c), S, Sp Signalkabel bzw.  
Spannungsversorgung

An die Elektroden (Fläche  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , Abstand 12 mm) wurde eine Spannung zwischen 10 und 100 V angelegt. Als Durchführung in die HF-Zelle wurde eine vakuumdichte BNC-Buchse verwendet. Der bei dieser Buchse verwendete Kunststoff wurde vom HF-Gas nicht angegriffen. Zur Verstärkung verwendet man den in Kap. 7c beschriebenen Vorverstärker.

Bei der Durchführung der Strommessung muß darauf geachtet werden, daß der Laserstrahl nicht auf eine der Elektroden auftrifft. Bei den verwendeten Intensitäten ( $2,5 \text{ MW/cm}^2$  bis  $50 \text{ MW/cm}^2$ ) führt dies zur Auslösung von Elektronen aus den Elektrodenflächen.

Die Meßergebnisse können folgendermaßen analysiert werden: Der Strom, der durch das Gas fließt, ist gegeben durch

$$I = eF \frac{V_g}{V_{\text{tot}}} \sum_i n_i u_i \quad i = H^+, F^-, e^- \quad (62)$$

Dabei sind  $I$  der gemessene Strom,  $e$  die Elementarladung,  $F$  die Fläche der Elektroden,  $V_g/V_{\text{tot}}$  das Verhältnis des gepumpten Volumens zum Gesamtvolumen zwischen den Elektroden,  $n_i$  die Teilchendichte der Sorte  $i$  und  $u_i$  die mittlere Driftgeschwindigkeit im elektrischen Feld. Die Driftgeschwindigkeit ergibt sich nach /22/ zu:

$$u_i = \frac{1}{2} \frac{e}{m_i} \frac{\lambda_i}{c_i} |\vec{E}| \quad (63)$$

mit  $\lambda_i$  der mittleren freien Weglänge,  $c_i$  der mittleren thermischen Geschwindigkeit,  $m_i$  Masse der geladenen Teilchen und  $\vec{E}$  dem elektrischen Feld.

$$\lambda_i = \frac{1}{2 \sqrt{2} n_o \cdot \sigma} \quad c_i = 1.6 \sqrt{\frac{kT}{m_i}} \quad (64)$$

Die freie Weglänge ist umgekehrt proportional zur Gesamtteilchendichte  $n_0$  und zum Stoßquerschnitt  $\sigma$ .

Setzt man diese Beziehungen ineinander ein, so findet man

$$I = \frac{|\vec{E}|}{n_0 \sqrt{T}} \sum_i \frac{n_i}{G_i \sqrt{m_i}} \quad (65)$$

Wenn man aus dem gemessenen Strom die Ionenkonzentration bestimmen will, muß man zusätzliche Kenntnisse über den zeitlichen Verlauf der Temperatur besitzen. Auch eine Ausdehnung des Gases nach der Anregung wirkt sich über  $n_0$  auf den Strom aus. Die Meßergebnisse sind in Abb. 45 zusammengefaßt.

Ein Signal wird beobachtet, wenn das Gas mindestens 3 Photonen/Molekül absorbiert. Bei mäßiger Anregung (3-6 Photonen/Molekül) setzt das Signal etwa nach 450 ns ein und steigt dann kontinuierlich an (Abb. 45a-c). Bei starker Anregung (10-20 Photonen/Molekül) wurden die beobachteten Signale unreproduzierbar. Zur Bestimmung der Ionenkonzentration wird angenommen, daß im wesentlichen  $H^+$ - und  $F^-$ -Ionen entstehen. Dies führt zu einer oberen Abschätzung der Ionenkonzentration, da die Elektronen aufgrund der kleineren Masse einen um einen Faktor 43 größeren Strom als die Protonen tragen können. Für die Analyse des Ionenstroms verwenden wir die Schwingungstemperaturwerte aus Kap. 8b zum Zeitpunkt 1  $\mu s$  nach Laserbeginn. Die Gasdichte  $n_0$  wird als konstant angenommen. Für  $\sigma$  wird  $5,1 \text{ \AA}^2$  eingesetzt /3/. Unter Verwendung der Gleichungen (62)-(64) wurden die in Abb. 45 eingezeichneten Skalen bestimmt. Sie gelten genau genommen nur zum Zeitpunkt  $t = 1 \mu s$ . Der Fehler in der Skala, der sich durch die Temperatur-

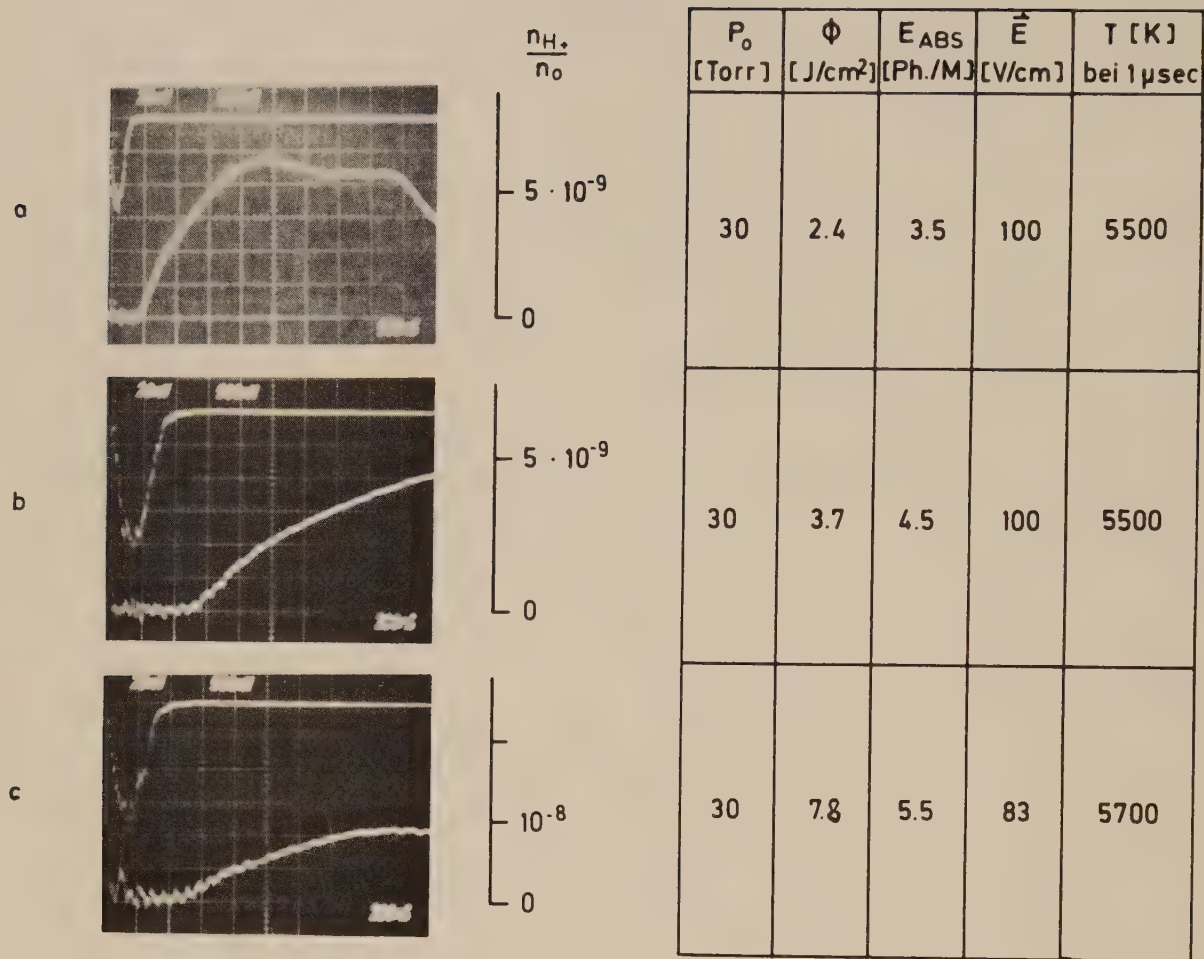


Abb. 45: Messung der Ionenkonzentration bei verschiedenen Bedingungen  
Signale auf der jeweiligen Polaroidaufnahme:  
obere Spur: Laserimpuls (Spannung in mV/Skt oben rechts)  
untere Spur: Stromsignal (Spannung in mV/Skt oben links)  
Zeitskala in ns/Skt unten rechts  
Die Skalen  $n_{H^+}/n_0$  rechts von den Polaroidaufnahmen stellen eine Abschätzung der Ionenkonzentration dar.  
Die Werte  $E_{abs}$  sind Kap. 5b, die Temperaturen Kap. 8b entnommen.

änderung mit der Zeit ergibt, liegt für  $700 \text{ ns} < t < 1800 \text{ ns}$  unter 10%. Da die Skala nur eine grobe Abschätzung der Ionenkonzentration darstellt, kann dieser Fehler vernachlässigt werden. Die auftretende Ionenkonzentration liegt im Bereich  $n_{\text{H}^+}/n_{\text{OH}^-} = 10^{-9} - 10^{-8}$ . Diese Werte liegen wesentlich niedriger als im chemischen Gleichgewicht zu erwarten ist ( $T = 5000 \text{ K}$ ,  $n_{\text{H}^+}/n_{\text{OH}^-} = 4 \cdot 10^{-5}$ ).

Die auftretenden Signalformen kann man folgendermaßen analysieren: Die Ionisation erfolgt über eine Reaktion oder eine Reaktionskette, für die man probeweise eine Arrheniusbeziehung annehmen kann, d.h. man nimmt eine Beziehung der folgenden Form an:

$$\frac{dn_i}{dt} = \left( \frac{dI}{dt} \sqrt{T} \right) \cdot \exp \left( - \frac{E^*}{kT} \right) \quad (66)$$

Das logarithmische Auftragen von  $\left( \frac{dI}{dt} \cdot \sqrt{T} \right)$  gegen  $1/T$  liefert eine Abschätzung der Aktivierungsenergie  $E^*$ . Es ergeben sich folgende Werte

|   | $\Phi [\text{J}/\text{cm}^2]$ | $P_{\text{HF}} [\text{Torr}]$ | Zeitbereich [ns] | $E^* [\text{cm}^{-1}]$ |
|---|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------------|
| a | 2,4                           | 30                            | 700-2000         | $5000 \pm 4000$        |
| b | 3,7                           | 30                            | 800-2000         | $18000 \pm 4000$       |
| c | 7,8                           | 30                            | 600-1600         | $28000 \pm 8000$       |

Tabelle 5: Aktivierungsenergien für Ionisation

Die relativ niedrigen Aktivierungsenergien  $E^*$  für die Ionisation und die Abhängigkeit der Aktivierungsenergien von der jeweiligen Meßbedingung deuten auf eine kompliziertere Reaktionskette hin. Die direkte Dissoziation von HF in  $\text{H}^+$  und  $\text{F}^-$  benötigt nämlich  $E^* \approx E_{\text{diss}} (\text{H}^+ + \text{F}^-) = 129.100 \text{ cm}^{-1}$  /12/. Die Ionisationsenergie von Wasserstoffatomen liegt bei  $109.700 \text{ cm}^{-1}$  /11/.

## 10. Schlußfolgerungen und Ausblick

Bei der resonanten Schwingungsanregung von molekularem Gas unter stoßdominierten Bedingungen bildet sich in diesem Gas eine nichtthermische Verteilung aus. Bei manchen Molekülen (z.B. HF) laufen VV-Relaxationsprozesse schnell gegen VR,T-Prozesse ab. Deshalb kann eine hohe Schwingungsbesetzung bei nur schwach angeregter Rotation und Translation entstehen. In Ratengleichungsmodellen /2/ wird für das HF-Gas eine starke Dissoziation bei einer solchen nichtthermischen Verteilung vorhergesagt. Dies stellt einen chemischen Prozeß dar, bei dem mit Hilfe des Lasers eine chemische Reaktion effektiver eingeleitet wird als bei thermischer Anregung.

In dieser Arbeit wurden das Anregungs- und Dissoziationsverhalten von HF-Gas unter dem Einfluß eines intensiven gepulsten HF-Lasers experimentell untersucht. Durch die zeitintegrierte Messung der Absorption konnte die Abhängigkeit der im Gas depolarisierbaren Energie von Druck, Intensität und Edelgaszusatz bestimmt werden. Es treten mittlere Absorptionswerte bis zu 23 Photonen/Molekül auf. Zeitaufgelöste HF-Obertonfluoreszenzspektren wurden im Bereich der  $\Delta v=2,3$  und 4-Übergänge aufgenommen. Die Analyse dieser Spektren liefert absolute Schwingungsbesetzungen der Niveaus  $v=2$  bis 7, sowie Schwingungs- und Rotationstemperaturen.

Das beobachtete Anregungs- und Dissoziationsverhalten kann folgendermaßen beschrieben werden:

a) Im ersten Zeitabschnitt der Anregung (gesamte Impulsdauer bei schwacher Anregung, 100-200 ns bei starker Anregung) bildet sich durch VV-Pumpprozesse eine hohe Schwingungsbesetzung bei gleichzeitig relativ niedriger Rotationstemperatur (=Translationstemperatur) aus. Die Dissoziation ist in diesem Zeitbereich sehr schwach.

b) Nach einigen 100 ns tritt eine sehr schnelle Erhöhung der Rotationstemperatur auf Werte um 6000 K auf. Schwingung und Rotation nähern sich einer einheitlichen Temperatur an. Die Maximaltemperaturen im HF-Gas sind durch Dissoziationsprozesse beschränkt. Bei starker Anregung dissoziiert ein merklicher Teil des HF-Gases während des Laserimpulses. Die dabei auftretende Schwingungstemperatur liegt nur noch wenig über der Rotationstemperatur.

c) Nach der Anregung stellt sich in einigen 100 ns ein thermisches Gleichgewicht ein. Es laufen weiterhin Dissoziationsprozesse ab, die zu einer allmählichen Abnahme der Temperatur führen.

Es zeigt sich also, daß im HF-Gas eine kräftige Dissoziation nur unter Bedingungen einsetzt, die nicht weit von einem thermischen Gleichgewicht entfernt sind. Dies ist in Widerspruch zu den Vorhersagen der Ratengleichungsmodelle. Die Diskrepanz hat seine Ursache in den unsicheren Ratenkonstanten bei hohen Temperaturen und hohen Schwingungsquantenzahlen, die in den Modellen verwendet wurden. Möglicherweise gelingt es bei anderen Molekülen mit günstigeren VV- und VR,T-Konstanten (z.B. CO) eine kräftigere Dissoziation bei nichtthermischer Anregung zu erreichen.

Die schnelle Anregung des HF-Gases mit dem Laser ermöglicht nach der Thermalisierung das Studium thermischer Dissoziations- und Ionisationsprozesse. Es wurde demonstriert, daß die Anregung mit dem Laser eine einfache Methode darstellt, Arrheniusfunktionen für die thermische Dissoziation zu bestimmen. Der hier verwendete Aufbau ist wesentlich einfacher als die Anordnungen, die bei Schockwellenmessungen verwendet werden. Für die thermische Dissoziation von reinem HF ergibt sich

$$k(T) = 6 \cdot 10^{15} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol} \cdot \text{s}} \right] \exp \left( -527,3 \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} \right] / R T \right) .$$

Das HF-Gas ist auch nach 2  $\mu$ s noch weit vom chemischen Gleichgewicht entfernt. Auch die Ionenkonzentration bleibt weit unter dem Wert im chemischen Gleichgewicht. Eine kräftige Ausdehnung des Gases durch eine Stoßwelle wird nach etwa 20  $\mu$ s beobachtet.

## Anhang 1: Eichung des Fluoreszenzspektrums

Um die Fluoreszenzspektren, die vom HF aufgenommen wurden, quantitativ auswerten zu können, ist eine Eichung des Nachweissystems erforderlich (vgl. Kap. 7,8). Sowohl die Transmission des Monochromators als auch die Detektorempfindlichkeit hängen von der Wellenlänge ab. Mit Hilfe eines Schwarzkörperstrahlers ist es möglich, das System Monochromator-Detektor zu eichen. Die Strahlung, die von einem schwarzen Körper ausgeht, ist gegeben durch /31/:

$$E(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{kT\lambda}\right) - 1} \quad (67)$$

$E(\lambda)$  hat die Benennung  $\left[ \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{ster}} \right]$ .

Ein schwarzer Körper liegt vor, wenn die Reflexion des Materials gleich Null ist. Da aber Wolfram, das in den Eichlampen verwendet wird, eine endliche Reflexion hat, muß eine Korrekturfunktion  $\epsilon(\lambda, T)$  eingeführt werden. Die von einer Wolframbandlampe ausgesandte Strahlung ist dann gegeben durch:

$$E'(\lambda) = \epsilon(\lambda, T) E(\lambda) \quad (68)$$

Der spektrale Emissionsgrad  $\epsilon(\lambda, T)$  wurde von de Vos /32/ gemessen (Abb. 46).

Mit Hilfe einer Wolframbandlampe wurden Eichkurven in den 3 Spektralbereichen aufgenommen. In Abb. 47 ist z.B. die Eichkurve für die S20-Kathode dargestellt. Die Wolframbandlampe hatte eine Temperatur von 2500 K. Die Lampe wurde mit einer 30 cm Linse auf den Eintrittsspalt abgebildet. Der Abbruch bei kurzen Wellenlängen ist durch ein Kantenfilter gegeben. Bei langen Wellenlängen erkennt man die abnehmende Empfindlichkeit der S20-Kathode. Die Meßsignale  $I$  lassen sich nun nach folgender Formel eichen in Einheiten von [ Photonen/s ] :

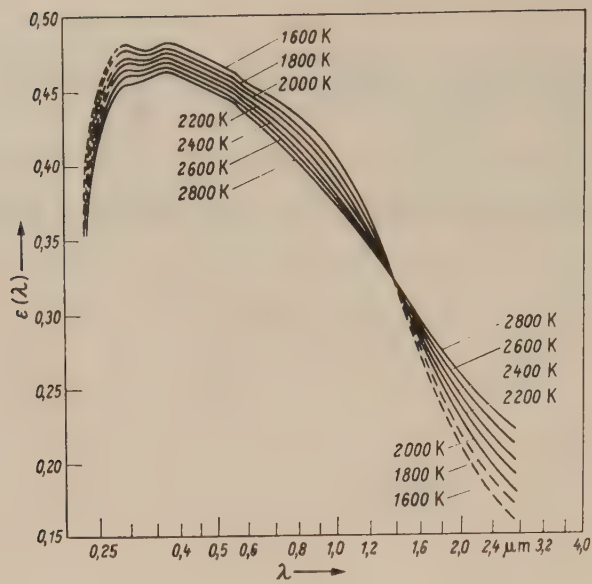


Abb. 46: Spektraler Emissionsgrad  $\epsilon(\lambda, T)$  von Wolfram

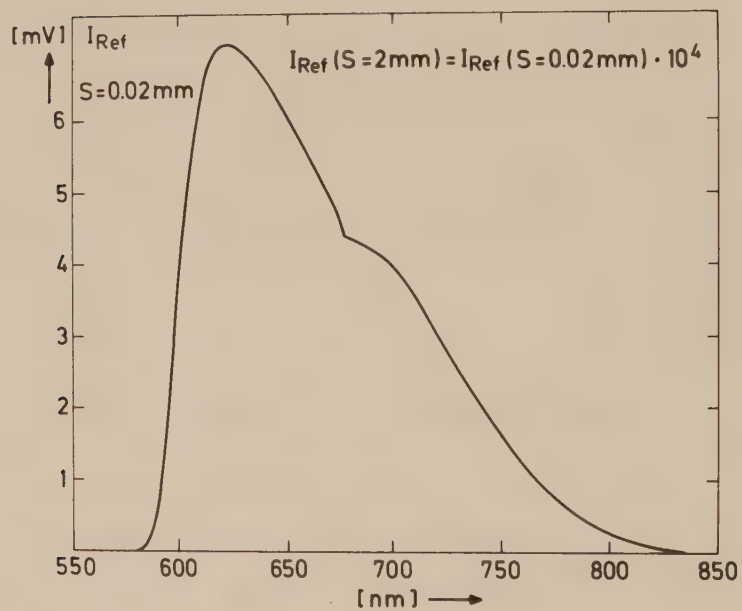


Abb. 47: Eichkurve der S20-Kathode  
verwendetes Gitter: 1200/mm, 500 nm Blaze  
Kantenfilter bei 580 nm  
Spaltbreite bei der Eichmessung  $S = 20 \mu\text{m}$   
Temperatur der Wolframbandlampe  $T = 2500 \text{ K}$

$$\Phi_e(\lambda) = \frac{I_{\text{Ref}} \epsilon E \Delta \lambda F \Theta}{\frac{hc}{\lambda}} \quad \left[ \frac{\text{Photonen}}{s} \right] \quad (69)$$

Dabei sind  $F$  die Fläche des Eintrittsspalts und  $\Theta$  der Raumwinkel, den der Monochromator sieht.  $\Delta \lambda$  ist gegeben durch  $\Delta \lambda = \frac{d\lambda}{dx} \cdot s$ .

Das geeichte Spektrum  $\Phi_e(\lambda)$  kann nun mit theoretisch berechneten Spektren verglichen werden. Eine andere Möglichkeit, ein geeichtes Meßspektrum darzustellen, ist durch Formel (70) gegeben.  $\Phi'(\tilde{\nu})$  hat die Einheit  $[\text{Photonen/s cm}^{-1}]$ .

$$\Phi'(\tilde{\nu}) = \frac{I_{\text{Ref}} \epsilon E \lambda^2 F \Theta}{\frac{hc}{\lambda}} \quad (70)$$

## Anhang 2: Statistische Untersuchung der Gültigkeit der verwendeten Anpassungen

Zur Bestimmung der Rotationstemperatur und der Schwingungsbeseetzungen aus den gemessenen Spektren (vgl. Kap. 8a,b) werden theoretische Spektren an die gemessenen Spektren angepaßt. Um zu klären, ob die Anpassung eine adäquate Beschreibung des Spektrums darstellt, kann man folgende statistischen Überlegungen anstellen: Man betrachte die Differenz  $R(\lambda_i)$  zwischen gemessenem Spektrum  $\Phi_e$  und gerechnetem Spektrum  $\Phi_t(\lambda_i, \alpha)$ .

$$R(\lambda_i) = \frac{\Phi_t(\lambda_i, \alpha)}{\sum_j \Phi_t(\lambda_j, \alpha)} - \frac{\Phi_e(\lambda_i)}{\sum_j \Phi_e(\lambda_j)} \quad (71)$$

$\alpha$  stellt die Anpassungsparameter dar, z.B. die Rotationstemperatur. Wenn dieses Restspektrum  $R(\lambda_i)$  nur durch die zufälligen Meßfehler gegeben ist, hat man eine statistische Gaußverteilung der Werte  $R(\lambda_i)$  zu erwarten. Wenn aber z.B. die Rotationsverteilung keine thermische Verteilung ist, so wird man eine Abweichung von der Gaußverteilung bei  $R(\lambda_i)$  erwarten. Um dies zu überprüfen, kann man folgenden Ausdruck berechnen:

$$\kappa = \frac{\langle |R(\lambda_i)| \rangle}{\langle |R(\lambda_i) - R(\lambda_{i+1})| \rangle} \quad (72)$$

Da sich ein rauschfreies Spektrum von  $\lambda_i$  nach  $\lambda_{i+1}$  nur wenig ändert, sind die Schwankungen zwischen  $\lambda_i$  und  $\lambda_{i+1}$  im wesentlichen als statistisch anzusehen. Die Größe  $\kappa$  stellt also das Signal-zu-Rauschverhältnis des Restspektrums dar. Wenn die Werte  $R(\lambda_i)$  rein statistisch nach einer Gaußfunktion verteilt sind, so ergibt sich für  $\kappa = 1/\sqrt{2} = 0,7$ . Liegt der Wert  $\kappa$ , der bei der Analyse eines Spektrums bestimmt wird, im Bereich  $0,6 < \kappa < 0,85$ , so kann man sagen, daß die verwendete Anpassung im Rahmen der Meßgenauigkeit eine adäquate Beschreibung darstellt.

Literaturverzeichnis

- /1/ H. Pummer: IPP-Report IV/87 (1976)
- /2/ U. Schmailzl: PLF-Report PLF 3 (1978)
- /3/ J.A. Blauer, W.C. Soloman, J.W. Owens,  
Int. J. Chem. Kinet. 4, 293 (1972)
- /4/ R.N. Sileo, T.A. Cool,  
J. Chem. Phys. 65, 117 (1976)
- /5/ A. Goldman, S.C. Schmidt, R.R. Riter,  
J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 14, 299 (1974)  
A. Tönnißen, J. Wanner, K.W. Rothe, H. Walther,  
Appl. Phys. 18, 297 (1979)  
R.J. Lorell, W.F. Herget,  
J. Opt. Soc. Amer. 52, 1374 (1962)
- /6/ G.D. Billing, L.L. Poulsen, J.I. Steinfeld,  
J. Chem. Phys. 58, 5121 (1978)  
G.D. Billing, L.L. Poulsen,  
J. Chem. Phys. 58, 5128 (1978)
- /7/ J.J. Hinchén, Appl. Phys. Lett. 27, 672 (1975)  
J.J. Hinchén, R.H. Hobbs,  
J. Chem. Phys. 65, 117 (1976)
- /8/ A.M.G. Ding, J.C. Polanyi,  
Chem. Phys. 10, 39 (1975)
- /9/ a) R.M. Osgood, P.B. Sackett, A. Javan,  
J. Chem. Phys. 60, 1464 (1974).  
b) J.F. Bott, J. Chem. Phys. 61, 3414 (1974)

- c) M.A. Kwok, R.L. Wilkins,  
J. Chem. Phys. 63, 2453 (1975)
- d) P.R. Poole, I.W.M. Smith,  
J.C.S. Faraday II 73, 1434 (1977)
- e) J.P. Airey, J.W.M. Smith,  
J. Chem. Phys. 57, 1669 (1972)

- /10/ N. Cohen, J.F. Bott,  
Aerospace Report TR-0076 (6603)-2 (1976)
- /11/ D.R. Stull, H. Prophet,  
JANAF Thermochem. Tables, Washington, National  
Bureau of Standards (1971)
- /12/ G. DiLonardo, A.E. Douglas,  
Can. J. Phys. 51, 434 (1973)
- /13/ P.J. Robinson, K.A. Holbrook,  
Unimolecular Reactions, Wiley, London (1971)
- /14/ J. Troe, H. Gg. Wagner,  
Ber. Bunsenges. 71, 937 (1967)
- /15/ T.A. Jacobs, R.R. Giedt, N. Cohen,  
J. Chem Phys. 43, 3688 (1965)
- /16/ J.A. Blauer,  
Phys. Chem. 72(1), 79 (1968)
- /17/ R. Gross, J. Bott,  
Handbook of Chemical Lasers, Wiley, New York (1976)
- /18/ D.S. Perry, J.C. Pblanyi,  
Chem. Phys. 12, 421 (1976)

- /19/ H. Pummer, IPP-Report IV/31 (1972)
- /20/ B.K. Deka, P.E. Dyer,  
IEEE J. Quant. Electr. QE-14, 661 (1978)  
M. Obara, N. Nishida, M. Morimoto, T. Fuyioka,  
Opt. Commun. 26, 240 (1978)
- /21/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 5,  
Verlag Chemie, Weinheim (1959)
- /22/ C. Gerthsen, Physik, Berlin Springer-Verlag (1960)
- /23/ R.E. Meredith, F.G. Smith,  
J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 13, 89 (1973)
- /24/ J.L. Dunham, Phys. Rev. 41, 721 (1932)
- /25/ D. Proch, J. Wanner, IPP-Report IV/17 (1971)
- /26/ R.E. Meredith,  
J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 12, 485 (1972)
- /27/ D.H. Martin,  
Spectroscopic Techniques, North Holland Publ. Comp.,  
Amsterdam (1967)
- /28/ E.G. Loewen, N. Nevière, D. Maystre,  
Appl. Opt. 16, 2711 (1977)
- /29/ J. Stoer,  
Einführung in die Numerische Mathematik I  
Springer Berlin (1972)
- /30/ W.E. Schmid, IPP-Report IV/84 (1975)

- /31/ L. Bergmann, C. Schäfer,  
Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. 3, Optik  
Walter de Gruyter, Berlin (1974)
- /32/ J. C. de Vos, Physica 20, 690 (1954)

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. K. L. Kompa und Herrn Prof. Dr. H. Walther für die Überlassung dieses interessanten Themas und für die Förderung der Arbeit danken.

Für die zahlreichen Diskussionen und Ratschläge bedanke ich mich besonders bei Herrn Dr. D. Proch, Herrn Dr. W. Fuß und Frau Dr. U. Schmailzl. Auch die anderen Mitarbeiter der PLF haben durch ihre Ratschläge zu einem Gelingen der Arbeit beigetragen.

Für die geleistete technische Unterstützung danke ich Herrn J. Hartmann und Herrn J. Bayerl. Frau J. Pfister hat mir durch die sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen sehr geholfen. Mein Dank gilt auch Frl. G. Kreitmayer für die Erledigung der Schreibarbeiten.



## Lebenslauf

Manfred Fürsich

21.8.1951

geboren in Neuburg an der Donau  
Vater: Max Fürsich  
Mutter: Anna Fürsich geb. Mautsch

1957 - 1962

Besuch der Volksschule in Neuburg

1962 - 1971

Besuch des Descartes-Gymnasiums in  
Neuburg

1971 - 1977

Physikstudium an der Technischen Universität  
München

Nov. 1975

Diplomprüfung

Jan.1976-März1977

Diplomarbeit am Physik-Department der  
TU München (E11) bei Prof. Kaiser  
Thema: Erzeugung kurzer Infrarotlichtimpulse  
durch optischen freien Induktions-  
zerfall

seit Mai 1977

Stipendiat bei der Projektgruppe für Laser-  
forschung der Max-Planck-Gesellschaft in  
Garching





